विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका

भाग 14 | जनवरी 1971 | संख्या 1

विषय-सूची

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14, No. 1, January 1971, Pages 1-7

डिप्टेरा कीटों में कायान्तरण का अंतःस्रावी नियंत्रण*

डा० उमाशंकर श्रीवास्तव
अध्यक्ष, प्राणि विज्ञान विभाग,
इलाहाबाद विश्वविद्यालय

मित्रो !

विज्ञान परिषद् की इस अनुसंधान गोष्ठी का अध्यक्ष मनोनीत किया जाने के लिये मैं परिषद् का बहुत आभारी हूँ। ऐसे अवसरों पर एक अध्यक्षपदीय भाषण देने की परम्परा है। मैं कीटों में, विशेषतः डिप्टेरा में कायान्तरण के अंतःस्रावी नियंत्रण पर कुछ शब्द कहूँगा। यह कहने की आवश्यकता नहीं है कि इस विषय में अनेक कारणों से मुझको विशेष रुचि है।

इसके पहले कि इस विषय के कुछ मुख्य तथ्यों का उल्लेख करूँ, कीटों के जीवन वृत्त का रेखा-चित्र देना अच्छा होगा। जीवन वृत्त के आधार पर सपक्ष कीटों के दो मुख्य भेद किये जाते हैं— पूर्ण-कायांतरिक कीट तथा अल्प-कायांतरिक कीट। सभी कीट अंडे देते हैं और इन अंडों से जो प्राणी निकलते हैं वे प्रौढ़ प्राणियों से अल्पाधिक भिन्न होते हैं। मच्छर, मक्खी आदि डिप्टेरा में, तितलियाँ, शलभ, आदि लेपिडाप्टेरा में, भृंगों अथवा कोलिआप्टेरा में, मधुमक्खियों, ततैया, आदि हाइमेनाप्टेरा में, तथा अन्य कई उच्च गणों में पूर्ण-कायान्तरण होता है और इनके डिंभक प्रौढ़ों से आकार, रचना, स्वभाव सभी में बहुत भिन्न होते हैं। उदाहरण के लिये, प्रौढ़ मक्खी में तीन जोड़ा टाँगें, पंख और संयुक्त नेत्र होते हैं और यह केवल तरल भोजन ग्रहण करती है तथा उड़ती है। इसके विपरीत इसके डिंभक बिना टाँगों और पंखों एवं नेत्रों के होते हैं, कूड़े-करकट तथा अन्य सड़े-गले, गीले खाद्य में निवास करते हैं और केवल रेंग सकते हैं। डिंभक की खाल पर काइटिन का आवरण होता है जिससे उसकी वृद्धि में बाधा पड़ती है; अतः दो-तीन बार इस आवरण का परित्याग अथवा निर्मोचन होता है। निर्मोचनों के द्वारा जीवन वृत्त जिन अवस्थाओं में विभक्त होता है, उनको इन्स्टार कहते हैं। जब डिंभक पूर्ण आकार प्राप्त कर लेता है, तो उसकी वृद्धि रुक जाती है, वह खाना बन्द कर देता है और प्यूपा नामक

---

* 3 जनवरी, 1971, को बंगलौर में आयोजित 58-वें साइंस कांग्रेस के अवसर पर विज्ञान परिषद् अनुसंधान गोष्ठी के समक्ष दिया गया अध्यक्षपदीय भाषण।

अवस्था में बदल जाता है। प्यूपा निष्क्रिय होता है; यह खाता-पीता नहीं और इसके ऊपर एक गहरा भूरा, कड़ा आवरण या प्यूपावरण होता है। यद्यपि प्यूपा ऊपर से पूर्णतः निष्क्रिय होता है, परन्तु भीतर ही भीतर इसमें भीषण परिवर्तन होते रहते हैं। इन परिवर्तनों के फलस्वरूप पूर्व स्थित डिंभक के सभी अंगों का विनाश या परिवर्तन होता है और उनके स्थान पर प्रौढ़ के नवीन एवं भिन्न अंगों का निर्माण होता है। इस प्रकार जब प्रौढ़ का पूर्ण निर्माण हो जाता है, तो एक बार पुनः और अंतिम निर्मोचन होता है और तब यह नवनिर्मित प्रौढ़ प्यूपावरण को तोड़कर बाहर आ जाता है। उन समस्त परिवर्तनों को, जिनके फलस्वरूप डिंभक प्रौढ़ में बदलता है, कायान्तरण कहते हैं। यह डिंभक प्रौढ़ से बिल्कुल ही भिन्न होता है तथा कायान्तरण की क्रिया में डिंभक के अधिकांश अंगों में परिवर्तन होता है, इसलिये यह कायान्तरण पूर्ण कायान्तरण है। इस प्रकार के कायान्तरण की तुलना में तिलचट्टे या डिक्टिआप्टेरा; झींगुर, टिड्डी, टिड्डों जैसे आर्थाप्टेरा में, तथा मत्कुण अथवा हेमीप्टेरा में अल्प-कायान्तरण होता है। इन कीटों में अंडों से निकलने वाला नन्हा प्राणी प्रौढ़ से बहुत भिन्न नहीं होता—विशेषकर इसके मुख अंग तथा भोजन ग्रहण करने की विधि प्रौढ़ जैसी होती है। साथ ही इनमें प्रत्येक बार निर्मोचन होने पर वृद्धि के साथ ही साथ क्रमिक अंग-परिवर्तन होते हैं और अंतिम निर्मोचन के बाद प्रौढ़ बन जाता है। इस प्रकार इन कीटों में प्यूपा अवस्था नहीं होती और कायान्तरण से सम्बन्धित विकास प्रभावशाली अथवा दृष्टिगामी न होकर क्रमिक होते हैं।

कायान्तरण, निर्मोचन, वृद्धि और इनसे सम्बन्धित विभेदन की क्रियायें किस प्रकार होती हैं तथा किन कारणों द्वारा इनका नियंत्रण तथा समन्वय होता है, इन प्रश्नों के सम्बन्ध में पिछले तीन दशकों में गहन खोजें हुई हैं। इस दिशा में सर्वप्रथम महत्वपूर्ण योगदान कोपेक नामक वैज्ञानिक ने 1917-21 में कुछ अत्यंत सरल प्रयोगों द्वारा किया। उन्होंने लाइमैण्ट्रिया नामक शलभ की इल्ली को एक धागे से बीच में कस कर बाँध दिया जिसके फलस्वरूप दोनों विभाजित खण्डों के बीच रक्त संचार सम्बन्ध टूट गया, कुछ समय बाद गाँठ के आगे का भाग तो प्यूपा में बदल गया किन्तु पीछे का भाग डिंभक ही बना रहा। स्पष्ट है कि जिन कारणों से भी प्यूपा निर्माण हुआ, वे गाँठ के आगे वाले भाग में थे तथा उनका प्रभाव पीछे वाले भाग में रक्त संचार द्वारा पहुँचता था, जो उस गाँठ के कारण सम्भव नहीं हुआ। दूसरे शब्दों में प्यूपा निर्माण अंतःस्रावी कारणों पर निर्भर करता है और उनको उत्पन्न करने वाली अंतःस्रावी ग्रंथियाँ कीट के अगले भाग में पाई जाती हैं। कोपेक के प्रयोगों के फलस्वरूप इन अंतःस्रावी कारणों पर अनेक अनुसंधान हुये और अब हमारे सामने कीटों की विभिन्न अंतःस्रावी ग्रंथियों की कार्यविधि का बहुत कुछ स्पष्ट चित्र आ गया है, जो संक्षेप में इस प्रकार है[1]।

कीटों में तीन मुख्य अंतःस्रावी केन्द्र हैं—मस्तिष्क के पृष्ठतल पर मध्य रेखा के निकट स्थित तंत्रिकास्रावी कोशिकायें, अग्रवक्ष में स्थित वक्षाग्र ग्रंथियाँ तथा मस्तिष्क के ही निकट स्थित कारपोरा एलाटा। मस्तिष्क की तंत्रिकास्रावी कोशिकाओं से मस्तिष्क हारमोन समय-समय पर उत्पन्न होता है जो वक्षाग्र ग्रंथियों को उत्तेजित करता है। इसके फलस्वरूप वक्षाग्र ग्रंथियों से एक निर्मोचन हारमोन मुक्त

[1] Gilbert, L.I. Physiology of Insect metamorphosis in physiology of Insecta. Vol. I. Ed. *Rocksteia Academi Press*, (1964).

होता है जो रुधिर द्वारा समस्त शरीर में पहुँचता है और उनको वृद्धि के लिये अग्रसर करता है। वाह्य त्वचा कोशिकायें इसी हारमोन के प्रभाव के अन्तर्गत उपचर्म की एक नई पर्त का निर्माण करती हैं जिसके फलस्वरूप निर्मोचन की क्रिया आरम्भ होती है। इस प्रकार वक्षाग्र हारमोन वास्तव में कीटों में वृद्धि तथा निर्मोचन दोनों ही क्रियाओं के लिये उत्तरदायी हैं और इसीलिए इसको 'वृद्धि तथा निर्मोचन हारमोन' कह सकते हैं। हम जानते हैं कि कायान्तरण समाप्त होने पर कीटों में न वृद्धि होती है और न निर्मोचन ही, अर्थात् वक्षाग्र हारमोन के अस्तित्व की प्रौढ़ कीटों में कोई आवश्यकता नहीं होती, और वास्तव में हम देखते हैं कि कायान्तरण काल में ही वक्षाग्र ग्रंथि का लोप हो जाता है और यह प्रौढ़ कीट में नहीं पाई जाती। वृद्धि काल में कारपोरा एलाटा के हारमोन का कार्य एक प्रकार से कायांतरण का निरोध है। प्रत्येक डिंभक में निर्मोचन के पहले वक्षाग्र हारमोन के साथ ही साथ इसका हारमोन भी मुक्त होता है और जब इसकी काफी मात्रा उपलब्ध होती है तो डिंभक निर्मोचित होने पर पुनः डिंभक अवस्था का ही निर्माण करता है अर्थात् निर्मोचन के बाद भी जीवन वृत्त में यथापूर्व स्थिति बनी रहती है। किन्तु जब इसकी मात्रा कम होती है, तो डिंभक के निर्मोचन के बाद प्यूपा का निर्माण होता है और जब यह लगभग अनुपस्थित होता है तो प्रौढ़ बनता है। इसीलिये प्रसिद्ध कीट वैज्ञानिक विगिल्सवर्थ ने कारपोरा एलाटा में उत्पन्न होने वाले हारमोन को 'बाल हारमोन' (Juvenile hormone) का नाम दिया।

इन हारमोनों के कार्य-कलापों के स्पष्ट प्रायोगिक प्रमाण उपलब्ध हैं। उदाहरण के लिये यदि कीट डिंभक में से शल्य क्रिया द्वारा तंत्रिकास्रावी कोशिकायें अथवा वक्षाग्र ग्रंथियाँ निकाल दी जायँ तो निर्मोचन नहीं होगा। इसी प्रकार यदि डिंभक के अंतिम इन्स्टार के शरीर में किसी प्रारम्भिक डिंभक इन्स्टार के क्रियाशील कारपोरा एलोटा को डाल दिया जाय या उसमें सूई द्वारा जुवेनाइल हारमोन अन्तःक्षेपित कर दिया जाय तो यह अंतिम इन्स्टार पुनः निर्मोचित होकर एक अतिरिक्त डिंभक इन्स्टार बनायेगा। इसके विपरीत यदि किसी प्रारम्भिक डिंभक इन्स्टार में से उसके कारपोरा एलाटा निकाल दिये जायँ तो तंत्रिकास्रावी कोशिकायें और वक्षाग्र ग्रंथियों के अन्तःस्रावी पदार्थों के प्रभाव से निर्मोचन क्रिया तो होगी, किन्तु सामान्यतः अगले डिंभक इन्स्टार के बनने के बजाय असामयिक प्यूपा-निर्माण अथवा प्रौढ़-निर्माण हो जायेगा, यद्यपि यह प्यूपा या प्रौढ़ असामान्य और अपूर्ण होंगे।

कीटों की वृद्धि, निर्मोचन तथा कायान्तरण के नियंत्रण पर अन्तःस्रावी ग्रंथियों के उपरिलिखित प्रभावों के सम्बन्ध में अनेक प्रायोगिक प्रमाण प्राप्त हो चुके हैं। **सेक्रोपिया** तथा **बाम्बिक्स** आदि शलभों, **रोडनियस** नामक रक्त चूषक हेमिप्टेरा, तेलचट्टे, **टेनेब्रियो** नामक कोलिआप्टेरा तथा कई अन्य गणों में यह स्पष्ट हो चुका है कि भ्रूणोपरान्त विकास तंत्रिकास्रावी कोशिकाओं, वक्षाग्र ग्रंथियों तथा कारपोरा एलाटा में बने हारमोनों पर निर्भर है। किन्तु कुछ कारणवश डिप्टेरा गण में इस प्रकार के प्रयोगों में पूर्ण सफलता प्राप्त नहीं हुई। एलेन टामसन, बर्टा शारर इत्यादि कीटवैज्ञानिकों ने इनकी तंत्रिकास्रावी कोशिकाओं का गहन अध्ययन किया और यह सिद्ध किया कि अंडजनन की क्रिया पर इनका विशेष प्रभाव है। **ड्रासोफिला**, मच्छरों, **कैलिफोरा**, तथा **मस्का** की अंतःस्रावी ग्रंथियों पर और भी कई अध्ययन हुए और यह भी सिद्ध हो गया कि इनमें निर्मोचन क्रिया निर्मोचन हारमोन पर निर्भर है जिसके विषय

में हम जानते हैं कि यह वक्षाग्र ग्रंथियों में बनता है। वास्तव में निर्मोचन क्रिया पर वक्षाग्र हारमोन का प्रभाव घरेलू मक्खी, **मस्का** या **कैलिफोरा** के डिंभकों के प्यूपा-परिवर्तन पर इतने शास्त्रीय तथा प्रामाणिक ढंग से पाया गया कि इन डिप्टेरा कीटों का उपयोग सामान्यतः निर्मोचन हारमोन के आमापन में अधिकांश प्रयोगशालाओं में होने लगा। इसकी विधि सरल थी। एक अंतिम इन्स्टार डिंभक को धागे से बाँध कर दो खंडों में विभक्त कर दिया; पिछले खंड में निर्मोचन हारमोन की अनुपस्थिति के कारण प्यूपावरण नहीं बनेगा। अब यदि इस भाग में किसी अज्ञात पदार्थ के डालने से प्यूपावरण निर्माण होगा तो उस पदार्थ में निर्मोचन हारमोन के गुण उपस्थित होंगे। इसी प्रकार इस पदार्थ में निर्मोचन हारमोन की मात्रा का भी निश्चय किया जा सकता है। किन्तु जहाँ एक ओर डिप्टेरा कीटों में निर्मोचन हारमोन के प्रभाव के ऐसे अकाट्य प्रमाण उपलब्ध हैं, वहाँ, दूसरी ओर इनमें जुवेनाइल हारमोन के प्रभाव के सम्बन्ध में कोई प्रयोग स्पष्टतः सफल नहीं हुआ। हम देख चुके हैं कि जुवेनाइल हारमोन के प्रभाव का स्पष्ट प्रमाण एक अतिरिक्त डिंभक इन्स्टार या अतिरिक्त प्यूपा बनना, या प्यूपा में पुनः प्यूपा-उपचर्म का स्रावण होना है। इस दिशा के सभी प्रयोग अभी तक बराबर असफल रहे हैं। इस सम्बन्ध में यहाँ यह कहना उचित होगा कि प्रारूपिक डिप्टेरा में अन्तःस्रावी ग्रंथियों की रचना तथा व्यवस्था भी अन्य गुणों से भिन्न होती है। इसमें कार्पोरा एलाटा की जगह पर, मस्तिष्क के ठीक पीछे, महाधमनी के चारों ओर स्थित तथाकथित वलय ग्रंथि होती है जिसमें मध्य-पृष्ठ भाग में ग्रंथि कोशिकाओं का एक समूह होता है जो वैज्ञानिकों के अनुसार कार्पोरा एलाटा का प्रतिनिधित्व करता है। साथ ही इस वलय के पार्श्विक भागों में उपस्थित ग्रंथि कोशिकाओं को वक्षाग्र ग्रंथियाँ माना गया है। कार्पोरा एलाटा की संरचना तथा व्यवस्था में इस अंतर के कारण और साथ ही अन्य कीटों से प्राप्त जुवेनाइल हारमोन से डिप्टेरा पर किए गए प्रयोगों की असफलताओं के फलस्वरूप, वास्तव में यह सन्देह होने लगा था कि सम्भवतः डिप्टेरा का जुवेनाइल हारमोन अन्य कीटों से रासायनिक संरचना में भिन्न है; अथवा विभिन्न हारमोनों के परस्पर सम्बन्ध इस गण में,अन्य गणों की तुलना में भिन्न हैं। ध्यान देने की बात है कि अन्य कीटों में यह सिद्ध हो चुका था कि तीनों हारमोन अजातिगत हैं, अर्थात् किसी कीट-जाति अथवा कीट-गण का हारमोन दूसरी कीट-जाति या दूसरे कीट-गण में बराबर प्रभावकारी है।

डिप्टेरा में जुवेनाइल हारमोन के स्पष्ट प्रभाव के प्रमाण गत तीन-चार वर्षों में ही प्राप्त हुये। 1966 में स्पीलमैन तथा विलियम्स ने तथा 1967 में स्पीलमैन तथा स्काफ ने फारमेसोइक अम्ल से संश्लेषित एक जुवेनाइल हारमोन सदृश रासायनिक मिश्रण का प्रभाव मच्छरों के कायान्तरण पर देखा। इन वैज्ञानिकों ने इस पदार्थ को पानी में डाल कर मच्छरों के डिंभकों पर उसके प्रभाव की परीक्षा की और इस निष्कर्ष पर पहुँचे कि डिंभकों के अंतिम इन्स्टार निर्मोचित होकर असामान्य अतिरिक्त डिंभक इन्स्टार की रचना करते हैं जिनकी आगे वृद्धि नहीं होती और इसके फलस्वरूप मृत्यु हो जाती है। इन्होंने यह भी सुझाव दिया कि इस प्रकार जुवेनाइल हारमोन मच्छरों के सामान्य जीवन वृत्त में बाधक होता है और इसके जैसे प्रभाव वाले अन्य रासायनों का उपयोग मच्छरों तथा अन्य हानिकारक कीटों की रोकथाम में किया जा सकता है। अतिरिक्त डिंभक इन्स्टार बनने की बात बहुत ही संदिग्ध है। इन डिंभकों का पुनः निर्मोचन हुआ, यह भी स्पष्ट नहीं है। किन्तु यह सही है कि हारमोन के उपयोग से सामान्य विकास की क्रिया अस्त-व्यस्त हो जाती है। लगभग इसी

समय हमने[2] उच्च डिप्टेरा गण के एक सदस्य **सार्कोफ़ेगा बुलाटा** के प्यूपा पर कुछ संश्लेषित तथा प्राकृतिक जुवेनाइल हारमोन के प्रयोग किये। उच्च डिप्टेरा में कायान्तरण सम्बन्धी परिवर्तन कड़े प्यूपावरण के भीतर ही होते हैं तथा इस आवरण से बाहर निकाल लेने पर प्यूपा अधिक समय तक जीवित नहीं रहता। साथ ही प्यूपा की खाल में सूक्ष्म से सूक्ष्म छिद्र होने पर शरीर का द्रव बह जाता है जिससे भी तत्काल मृत्यु हो जाती है। अतः हमने प्यूपावरण के भीतर ही, बिना प्यूपा को किसी प्रकार की चोट पहुँचाये, अपने प्रयोग किये। हमने पृष्ठ तल से प्यूपावरण के टुकड़े विभिन्न प्रदेशों से हटाये तथा जैतून के तेल में बने हारमोन के विलयन की विविध मात्रायें प्यूपा के खुले हुये शरीर पर लगाईं। कुछ देर रुक कर किसी अन्य प्यूपा के प्यूपावरण की अपेक्षा एक बड़े टुकड़े से प्रयोगीकृत प्यूपा के प्यूपावरण के कटे भाग को ढाँक कर पिघले मोम से चपका दिया। प्यूपा के सामान्य विकास-काल के बाद अब इस प्यूपावरण को तोड़कर उसके भीतर स्थित कीट को निकाल कर उसकी परीक्षा की। हमने देखा कि पर्याप्त मात्रा में हारमोन के उपयोग से बड़ी संख्या में ऐसे कीट उपलब्ध हुये जिनको वास्तव में प्यूपा-प्रौढ़-मध्य अवस्थायें कहा जा सकता था। जिन प्रदेशों में हारमोन लगाया गया था उसके अनुसार किसी कीट का उदर प्यूपा-जैसा और शेष भाग प्रौढ़-जैसा था।

इन प्रयोगों की सफलता से प्रोत्साहित होकर **सार्कोफेगा बुलाटा** के ही प्यूपों तथा डिंभकों पर सेक्रोपिया शलभ से निकाले गये, विशुद्धीकृत जुवेनाइल हारमोन तथा अन्य कई जुवेनाइल हारमोन सदृश रासायनों से प्रयोग किये गये।

इन प्रयोगों से जहाँ एक ओर डिप्टेरा की अंतःस्राविकी पर कुछ प्रकाश पड़ता है, वहाँ, दूसरी ओर कई गम्भीर प्रश्न खड़े होते हैं। प्रथम महत्वपूर्ण अवलोकन यह था कि डिंभक के अंतिम इन्स्टार की विभिन्न आयु में जुवेनाइल हारमोन या उसके सदृश अन्य रसायनों की विविध मात्राओं को अकेला या वक्षाग्र हारमोन के साथ प्रतिक्षेपित करने या किसी अन्य प्रकार से अभिकृत करने पर, एक अतिरिक्त डिंभक इन्स्टार नहीं प्राप्त हुआ। गैलीरिया तथा टेनेबियो के डिंभकों में सेक्रोपिया के हारमोन के प्रयोग से स्पष्ट अतिरिक्त डिंभक-इन्स्टार उत्पन्न होने की पूर्व सूचना प्राप्त हो चुकी थी किन्तु इसके विपरीत सार्कोफेगा के अंतिम इन्स्टार की जीवन-अवधि बहुत बढ़ गयी। कुछ उदाहरणों में तो यह अवधि सामान्य 2-3 दिनों की तुलना में 14-15 दिन तक हो गयी, किन्तु इस अवधि के बाद भी डिंभक या तो मर गया या इसने प्यूपा निर्माण किया किन्तु एक अतिरिक्त डिंभक नहीं बना। उदाहरण के लिये वैज्ञानिक अन्य गणों (जैसे कोलिओप्टेरा तथा लेपिडाप्टेरा) में अपने अध्ययन के आधार पर, इस निष्कर्ष पर पहुँच चुके थे कि डा० हबर्ट रोलर द्वारा संश्लेषित डी० एल० जुवेनाइल हारमोन, फारनेसोइक अम्ल से बनाये गये रासायनिक मिश्रण की अपेक्षा बहुत अधिक (लगभग 50 गुना) शक्तिशाली है। लेकिन सार्कोफेगा में इसका उल्टा है। फ़ारनेसोइक अम्ल से बने मिश्रण की अत्यन्त छोटी मात्रा (लगभग 0·001—0·003 माइक्रोग्राम) ही प्यूपा पर प्रभावोत्पादक है, जबकि डी० एल० जुवेनाइल हारमोन की लगभग 0·5 माइक्रोग्राम मात्रा की आवश्यकता होती है। इस अवलोकन की व्याख्या करना कठिन है। इस बात का

[2] Srivastava, U. S. and L. I. Gilbert. Juvenile hormone : Effects on a higher dipteron. *Science, N. Y.* 161 : 61-62 (1968)

कोई स्पष्ट उत्तर नहीं मिलता कि जो रसायन मक्खी के प्यूपा पर स्पष्ट जुवेनाइल हारमोन का प्रभाव डालता है और पुनः दूसरे उपचर्म का स्तर उत्पन्न करता है, वह डिंभक पर प्रभाव क्यों नहीं डालता और एक अतिरिक्त डिंभक इन्स्टार क्यों नहीं उत्पन्न कर सकता ? क्या डिंभक तथा प्यूपा के जुवेनाइल हारमोन रासायनिक दृष्टि से भिन्न हैं ? किसी अन्य कीट गण में ऐसी सूचना नहीं है । एक सम्भावना यह जान पड़ती है कि अंतिम डिंभक इन्स्टार में जुवेनाइल हारमोन तथा वक्षाग्र हारमोन का पारस्परिक सम्बन्ध पहले या दूसरे इन्स्टारों से भिन्न है । इन इन्स्टारों में, स्पष्ट है कि दोनों हारमोनों के बीच सामंजस्य की स्थिति है, लेकिन अंतिम इन्स्टार में इनके बीच एक प्रकार की प्रतिकूलता है। जान पड़ता है कि जुवेनाइल हारमोन की एक निश्चित मात्रा उपस्थित होने पर वक्षाग्र हारमोन मुक्त ही नहीं होता जिससे डिंभक का निर्मोचन नहीं होता, न अंगों की वृद्धि ही होती है, अतः इसका जीवन-काल बढ़ जाता है । कुछ दिनों में, बाहर से आया जुवेनाइल हारमोन नष्ट हो जाता है या उसका उपापचय हो जाता है । इस प्रकार जब रक्त में उसकी मात्रा कम हो जाती है, तब वक्षाग्र हारमोन मुक्त होता है और अब निर्मोचन होता है लेकिन अब जुवेनाइल हारमोन की मात्रा घट जाती है इसलिये निर्मोचन होने पर प्यूपा ही बनता है । यह भी सम्भव है कि अंतिम इन्स्टार के जीवन काल के बिल्कुल ही आरम्भ में किसी प्रकार (सम्भवतः कुछ विशिष्ट जीनों के प्रभाव से) बाह्य त्वचा कोशिकाओं में अगले-निर्मोचन के समय प्यूपा-प्रकार के उपचर्म स्रावित होने का कार्य निर्धारित हो जाता है; फलतः ये कोशिकायें अब अगले निर्मोचन पर डिंभक प्रकार का उपचर्म बना ही नहीं सकतीं और इसलिये इसके पश्चात् पुनः डिंभक इन्स्टार पैदा होने का प्रश्न ही नहीं उठता । इन विभिन्न सम्भावनाओं में से कौन सी सम्भावना ठीक है यह आगे के अनुसंधान ही बतायेंगे किन्तु इस सम्बन्ध में यह कहना अनुपयुक्त नहीं होगा कि अभी हाल में ही एक अमरीकन अनुसंधानकर्ताओं की टोली ने यह स्पष्ट कर दिया है कि सेकोपिया शलभ के जुवेनाइल हारमोन में एक नहीं, बल्कि दो मिलते-जुलते किन्तु पृथक रसायन हैं । क्या यह संभव नहीं है कि डिप्टेरा में भी ऐसा हो तथा इन दो रसायनों में से एक डिंभक अवस्था में तथा दूसरा प्यूपा में अधिक प्रबल हो और हमने अपने सार्कोफेगा के प्रयोगों में जिन रसायनों का उपयोग किया है, उनका रासायनिक सम्बन्ध प्यूपा के प्रबल हारमोन से, डिंभक के हारमोन की अपेक्षा, अधिक निकट हो ? दूसरी महत्वपूर्ण बात यह है कि जुवेनाइल हारमोन या जुवेनाइल हारमोन सदृश रासायनिकों का तुलनात्मक प्रभाव, डिप्टेरा में, अन्य गणों की अपेक्षा भिन्न है । इस तथ्य की क्या सार्थकता है ? क्या लेपिडाप्टेरा के जुवेनाइल हारमोन की अपेक्षा फारनेसोइक अम्ल से बने मिश्रण में ऐसा कोई रसायन है जो संरचना तथा गुण में डिप्टेरा के

---

[3] Srivastava, U. S. and L.I. Gilbert. The influence of juvenile hormone on the metamorphosis of Sarcophaga bullata. *J. Insect Physiol:*, 15 : 177-189 (1969),

[4] Meyer, A. S., E. Hanzmann, H. A. Schneiderman, L. I. Gilbert and M. Boyette. The isolation and identification of the two juvenile hormomnes from the cecropia silk moth. *Arch. Biochem. Biophysics*, 137 : 190-213 (1970).

जुवनाइल हारमोन से अधिक मिलता-जुलता है, या इसमें प्यूपा के उपचर्म में प्रवेश करने की शक्ति अधिक है। ध्यान रहे कि मच्छरों में जिस अवलोकन की चर्चा की गयी है, वह भी इसी मिश्रण के उपयोग से किये गये थे। ऐसा लगता है कि जब तक डिप्टेरा के जुवेनाइल हारमोन की रासायनिक संरचना का अध्ययन नहीं हो जायेगा, इन प्रश्नों के उत्तर के लिये हमको प्रतीक्षा करनी होगी।

डिप्टेरा के जुवेनाइल हारमोन की जानकारी की इतनी अधिक क्या आवश्यकता है? यह सर्वविदित है कि परिवर्तन सम्बन्धी समस्त घटनाओं की कुंजी गुण-सूत्र में स्थित जीनों में है तथा डिप्टेरा में विशाल गुण होने के कारण इस गण का महत्व केवल कीटों में ही नहीं, वरन् समस्त जन्तु समुदाय में अद्वितीय है। परिवर्धन काल में किस समय कोई ग्रंथि क्यों और कैसे सक्रिय अथवा निष्क्रिय हो जाती है, इसकी जानकारी के लिये इन जीनों तथा ग्रंथियों के कार्यों के पारस्परिक सम्बन्ध की जानकारी आवश्यक है। अतः स्पष्ट है कि डिप्टेरा में अन्तःस्रावक ग्रंथियों तथा गुण सूत्रों के सम्मिलित अध्ययन की अत्यन्त आवश्यकता है, और इसके लिये पहले इसके विविध हारमोनों के कार्य की विस्तृत सूचना आवश्यक है।

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14, No 1, January 1971, Pages 9-12

H-फलनों के कतिपय पुनरावृत्ति सम्बन्ध

एस० एल० बोरा तथा एस० एल० कल्ला
गणित विभाग, जोधपुर विश्वविद्यालय, जोधपुर

[प्राप्त–फरवरी 6, 1968]

सारांश

प्रस्तुत शोधपत्र का उद्देश्य फाक्स द्वारा पारिभाषित कतिपय पुनरावृत्ति सम्बन्धों की स्थापना करना है । इस शोधपत्र में स्थापित फल अत्यन्त व्यापक हैं और इनमें विशिष्ट दशाओं के रूप में माइजर के G-फलन के कुछ ज्ञात पुनरावृत्ति सम्बन्ध समाविष्ट हैं ।

Abstract

Some recurrence relations for H-function. *By* S. L. Bora and S. L. Kalla, Department of Mathematics, University of Jodhpur, Jodhpur.

The object of the present paper is to establish some recurrence relations for the H-function defined by Fox. The results established in this paper are quite general and include as particular cases some known recurrence relations for the Meijer's G-funtction.

1. फाक्स [2. p. 408] द्वारा प्रचारित H-फलन को निम्नांकित प्रकार से अंकित एवं पारिभाषित करेंगे

$$H_{p,q}^{m,n}\left[x\left|\begin{matrix}(a_1, e_1), \ldots\ldots, (a_p, e_p)\\(b_1, f_1), \ldots\ldots, (b_q, f_q)\end{matrix}\right.\right]$$

$$=\frac{1}{2\pi i}\int_L \frac{\prod_{j=1}^{m}\Gamma(b_j-f_js)\prod_{j=1}^{n}\Gamma(1-a_j+e_js)}{\prod_{j=m+1}^{q}\Gamma(1-b_j+f_js)\prod_{j=n+1}^{p}(a_j-e_js)}x^s\,ds, \qquad (1\cdot1)$$

जहाँ रिक्त गुणनफल की व्याख्या 1, $0\leqslant m\leqslant q$, $0\leqslant n\leqslant p$; के रूप में की जाती है e तथा f सभी धनात्मक हैं। L बार्न्स-प्रकार का ऐसा उपयुक्त कंटूर है कि $\Gamma(b_j-f_js)$, $j=1, 2, \ldots\ldots, n$, के पोल कंटूर के दाहिनी ओर अवस्थित हों तथा $\Gamma(1-a_j+e_js)$, $j=1, 2, \ldots\ldots, n$, के कंटूर

के बाँईं ओर । यही नहीं, प्राचल इतने सीमित रहते हैं कि (1·1) के दाहिनी ओर के समाकल अभिसारी होते हैं।

गुप्ता तथा जैन[3] ने प्रदर्शित किया है कि

$$\int_0^\infty t^{\eta-1} G_{r,l}^{k,f}\left(st \,\middle|\, \begin{matrix} c_1, \ldots, c_r \\ d_1, \ldots, d_l \end{matrix}\right) H_{p,q}^{m,n}\left[zt^\sigma \,\middle|\, \begin{matrix} (a_1, e_1), \ldots\ldots, (a_p, e_p) \\ (b_1, f), \ldots\ldots, (b_q, f_q) \end{matrix}\right] dt = S^{-n} H_{p+l,\, q+r}^{m+f,\, k+n}$$

$$\times\left[\frac{z}{S^\sigma} \,\middle|\, \begin{matrix} (a_1, e_1), \ldots (a_n, e_n), (1-\eta-d_1, \sigma), \ldots, (1-\eta-d_l, \sigma), (a_{n+1}, e_{n+1}), \ldots, (a_p, e_p) \\ (b_1, f_1), \ldots, (b_m, f_m), (1-\eta-c_1, \sigma), \ldots, (1-\eta-c_\gamma, \sigma), (b_{m+1}, f_{m+1}), \ldots, (b_q, f_q) \end{matrix}\right], \qquad (1\cdot2)$$

यदि

$$Re\left\{\eta+\sigma\left(\frac{b_h}{b_h}\right)+d_i\right\}>0, \ (h=1, 2, \ldots, m;\ i=1, 2, \ldots, k),$$

$$Re\left[\ \ +(c_j-1)+\left(\frac{a_{h'}-1}{b_{h'}}\right)\right]<0 \ (j=1, \ldots, f;\ h'=1, \ldots n),\ \sigma>0,$$

$$\sum_{j=1}^{n} e_j - \sum_{j=n+1}^{p} e_j + \sum_{j=1}^{m} f_j - \sum_{j=m+1}^{q} f_j \equiv \lambda>0,\ 2k+2f-l-r \equiv u>0.$$

प्रस्तुत शोध पत्र में हम H–फलन के लिये कतिपय पुनरावृत्ति सम्बन्धों को स्थापित करेंगे।

2. मुख्य फल जिन्हें सिद्ध करना है, वे हैं :

$$H_{p,q}^{m,n}\left[x \,\middle|\, \begin{matrix} (0, 1), (a_1, e_1), \ldots, (a_{p-2}, e_{p-2}), (b-1, 1) \\ (a-1, 1), (\beta_1, f_1), \ldots\ldots\ldots, (\beta_{q-1}, f_{q-1}) \end{matrix}\right]$$

$$-(a-1) H_{p,q}^{m,n}\left[x \,\middle|\, \begin{matrix} (-1, 1), (a_1, e_1), \ldots\ldots, (a_{p-2}, e_{p-2}), (n-1, 1) \\ (a-2, 1), (\beta_1, f_1) \ldots\ldots\ldots, (\beta_{q-1}, f_{q-1}) \end{matrix}\right]$$

$$+H\left[x \,\middle|\, \begin{matrix} (-1, 1), (a_1, e_1), \ldots\ldots, (a_{p-2}, e_{p-2}), (b-1, 1) \\ (a-2, 1), (\beta_1, f_1), \ldots\ldots, (\beta_{q-1}, f_{q-1}) \end{matrix}\right]=0 \qquad (2\cdot1)$$

$$(1+a-b)\, H_{p,q}^{m,n}\left[x \,\middle|\, \begin{matrix} (1-\lambda, \tfrac{1}{2}\sigma), (a_1, e_1), \ldots\ldots, (a_{p-2}, e_{p-2}), (b-\lambda, \tfrac{1}{2}\sigma) \\ (a-\lambda, \tfrac{1}{2}\sigma), (\beta_1, f_1), \ldots\ldots\ldots, (\beta_{q-1}, f_{q-1}) \end{matrix}\right]$$

$$-H_{p,q}^{m,n}\left[x \,\middle|\, \begin{matrix} (1-\lambda, \tfrac{1}{2}\sigma), (a_1, e_1), \ldots\ldots, (a_{p-2}, e_{p-2}), (b-\lambda, \tfrac{1}{2}\sigma) \\ (a-\lambda+1, \tfrac{1}{2}\sigma), (\beta_1, f_1), \ldots\ldots\ldots, (\beta_{q-1}, f_{q-1}) \end{matrix}\right]$$

$$+H_{p,q}^{m,n}\left[x \,\middle|\, \begin{matrix} (1-\lambda, \tfrac{1}{2}\sigma), (a_1, e_1), \ldots\ldots, (a_{p-2}, e_{p-2}), (b-\lambda+1, \tfrac{1}{2}a) \\ (a-\lambda, \tfrac{1}{2}\sigma), (\beta_1, f_1), \ldots\ldots\ldots, (\beta_{q-1}, f_{q-1}) \end{matrix}\right]=0$$

(2·2)

$$(b-a)(a-1)\,H_{p,\,q}^{m,\,n}\left[x\,\middle|\,\begin{matrix}(1-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\alpha_1,e_1),\,\ldots\ldots,\,(\alpha_{p-2},e_{p-2}),\,(b-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma)\\(a-\lambda-1,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\beta_1,f_1),\,\ldots\ldots,\,(\beta_{q-1},f_{q-1})\end{matrix}\right]$$

$$+(2a-b)\,H_{p,\,q}^{m,\,n}\left[x\,\middle|\,\begin{matrix}(1-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\alpha_1,e_1),\,\ldots\ldots,\,(\alpha_{p-2},e_{p-2}),\,(b-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma)\\(a-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\beta_1,f_1),\,\ldots\ldots,\,(\beta_{q-1},f_{q-1})\end{matrix}\right]$$

$$-H_{p,\,q}^{m,\,n}\left[x\,\middle|\,\begin{matrix}(-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\alpha_1,e_1),\,\ldots\ldots,\,(\alpha_{p-2},e_{p-2}),\,(b-\lambda-1,\,\tfrac{1}{2}\sigma)\\(a-\lambda-1,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\beta_1,f_1),\,\ldots\ldots\ldots,\,(\beta_{q-1},f_{q-1})\end{matrix}\right]$$

$$-H_{p,\,q}^{m,\,n}\left[x\,\middle|\,\begin{matrix}(1-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\alpha_1,e_1),\,\ldots\ldots,\,(\alpha_{p-2},e_{p-2}),\,(b-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma)\\(a-\lambda+1,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,\ldots\ldots\ldots,\,(\beta_{q-1},f_{q-1})\end{matrix}\right]=0 \qquad (2\cdot3)$$

$$H_{p,\,q}^{m,\,n}\left[x\,\middle|\,\begin{matrix}(1-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\alpha_1,e_1),\,\ldots\ldots,\,(\alpha_{p-2},e_{p-2}),\,(b-\lambda-1,\,\tfrac{1}{2}\sigma)\\(a-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\beta_1,f_1),\,\ldots\ldots\ldots,\,(\beta_{q-1},f_{q-1})\end{matrix}\right]$$

$$+H_{p,\,q}^{m,\,n}\left[x\,\middle|\,\begin{matrix}(-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\alpha_1,e_1),\,\ldots\ldots,\,(\alpha_{p-2},e_{p-2}),\,(b-\lambda-1,\,\tfrac{1}{2}\sigma)\\(a-\lambda-1,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\beta_1,f_1),\,\ldots\ldots\ldots,\,(\beta_{q-1},f_{q-1})\end{matrix}\right]$$

$$-(b-a)\,H_{p,\,q}^{m,\,n}\left[x\,\middle|\,\begin{matrix}(-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\alpha_1,e_1),\,\ldots\ldots,\,(\alpha_{p-2},e_{p-2}),\,(b-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma)\\(a-\lambda-1,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\beta_1,f_1),\,\ldots\ldots\ldots,\,(\beta_{q-1},f_{q-1})\end{matrix}\right]$$

$$-H_{p,\,q}^{m,\,n}\left[x\,\middle|\,\begin{matrix}(1-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\alpha_1,e_1),\,\ldots\ldots,\,(\alpha_{p-2},e_{p-2}),\,(b-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma)\\(a-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\beta_1,f_1),\,\ldots\ldots\ldots,\,(\beta_{q-1},f_{q-1})\end{matrix}\right]=0 \qquad (2\cdot4)$$

$$a\,H_{p,\,q}^{m,\,n}\left[x\,\middle|\,\begin{matrix}(1-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\alpha_1,e_1),\,\ldots\ldots,\,(\alpha_{p-2},e_{p-2}),\,(b-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma)\\(a-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\beta_1,f_1),\,\ldots\ldots\ldots,\,(\beta_{q-1},f_{q-1})\end{matrix}\right]$$

$$-H_{p,\,q}^{m,\,n}\left[x\,\middle|\,\begin{matrix}(1-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\alpha_1,e_1),\,\ldots\ldots,\,(\alpha_{p-2},e_{p-2}),\,(b-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma)\\(a-\lambda+1,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\beta_1,f_1),\,\ldots\ldots\ldots,\,(\beta_{q-1},f_{q-1})\end{matrix}\right]$$

$$-H_{p,\,q}^{m,\,n}\left[x\,\middle|\,\begin{matrix}(-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\alpha_1,e_1),\,\ldots\ldots,\,(\alpha_{p-2},e_{p-2}),\,(b-\lambda-1,\,\tfrac{1}{2}\sigma)\\(a-\lambda-1),\,(\beta_1,f_1),\,\ldots\ldots\ldots,\,(\beta_{q-1},f_{q-1})\end{matrix}\right]$$

$$+(b-a)\,H_{p,\,q}^{m,\,n}\left[x\,\middle|\,\begin{matrix}(-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\alpha_1,e_1),\,\ldots\ldots,\,(\alpha_{p-2},e_{p-2}),\,(b-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma)\\(a-\lambda-1,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\beta_1,f_1),\,\ldots\ldots\ldots,\,(\beta_{q-1},f_{q-1})\end{matrix}\right]=0 \qquad (2\cdot5)$$

$$(a-1)\,H_{p,\,q}^{m,\,n}\left[a\,\middle|\,\begin{matrix}(1-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\alpha_1,e_1),\,\ldots\ldots,\,(\alpha_{p-2},e_{p-2}),\,(b-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma)\\(a-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\beta_1,f_1),\,\ldots\ldots\ldots,\,(\beta_{q-1},f_{q-1})\end{matrix}\right]$$

$$+(a-1)(b-a)\,H_{p,\,q}^{m,\,n}\left[x\,\middle|\,\begin{matrix}(1-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\alpha_1,e_1),\,\ldots,\,(\alpha_{p-2},e_{p-2}),\,(b-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma)\\(a-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\beta_1,f_1),\,\ldots\ldots,\,(\beta_{q-1},f_{q-1})\end{matrix}\right]$$

$$-H_{p,\,q}^{m,\,n}\left[x\,\middle|\,\begin{matrix}(-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\alpha_1,e_1),\,\ldots\ldots,\,(\alpha_{p-2},e_{p-2}),\,(b-\lambda-1,\,\tfrac{1}{2}\sigma)\\(a-\lambda-1,\,(\beta_1,f_1),\,\ldots\ldots\ldots,\,(\beta_{q-1},f_{q-1})\end{matrix}\right]$$

$$-H_{p,\,q}^{m,\,n}\left[x\,\middle|\,\begin{matrix}(1-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\alpha_1,e_1),\,\ldots,\,(\alpha_{p-2},e_{p-2}),\,(b-\lambda-1,\,\tfrac{1}{2}\sigma)\\(a-\lambda,\,\tfrac{1}{2}\sigma),\,(\beta_1,f_1),\,\ldots\ldots,\,(\beta_{q-1},f_{q-1})\end{matrix}\right]=0 \qquad (2\cdot6)$$

$$(1-b)\, H^{m,\, n}_{p,\, q}\left[x \,\middle|\, \begin{matrix}(1-\lambda, \tfrac{1}{2}\sigma), (a_1, e_1), \ldots, (a_{p-2}, e_{p-2}), (b-\lambda, \tfrac{1}{2}\sigma)\\ (a-\lambda, \tfrac{1}{2}\sigma), (\beta_1, f_1), \ldots\ldots, (\beta_{q-1}, f_{q-1})\end{matrix}\right]$$

$$+H^{m,\, n}_{b,\, q}\left] x \,\middle|\, \begin{matrix}(-\lambda, \tfrac{1}{2}\sigma), (a_1, e_1), \ldots, (a_{p-2}, e_{p-2}), (b-\lambda-1, \tfrac{1}{2}\sigma)\\ (a-\lambda-1, \tfrac{1}{2}\sigma), (\beta_1, f_1), \ldots\ldots, (\beta_{q-1}, f_{q-1})\end{matrix}\right]$$

$$+H^{m,\, n}_{p,\, q}\left[x \,\middle|\, \begin{matrix}(1-\lambda, \tfrac{1}{2}\sigma), (a_1, e_2), \ldots, (a_{p-2}, e_{p-2}), (b-\lambda-1, \tfrac{1}{2}\sigma)\\ (a-\lambda-1, \tfrac{1}{2}\sigma), (\beta_1, f_1), \ldots\ldots, (\beta_{q-1}, f_{q-1})\end{matrix}\right]$$

$$+H^{m,\, n}_{q,\, q}\left[x \,\middle|\, \begin{matrix}(-\lambda, \tfrac{1}{2}\sigma), (a_1, e_1), \ldots, (a_{p-2}, e_{p-2})\ (b-\lambda, \tfrac{1}{2}\sigma)\\ (a-\lambda, \tfrac{1}{2}\sigma), (\beta_1. f_1), \ldots\ldots, (\beta_{q-1}, f_{q-1})\end{matrix}\right]=0 \qquad (2\cdot7)$$

उपपत्ति : हमें [4, p. 19 (2.2.4)] ज्ञात है कि

$$b\,{}_1F_1\,[a;\ b;\ x]-b\,{}_1F_1\,[a-1;\ b;\ x]-x\,{}_1F_1\,[a;\ b+1;\ x]=0 \qquad (2\cdot8)$$

(2·8) के दोनों ओर $H^{m-1,\, n-1}_{p-2,\, q-1}\left[x \,\middle|\, \begin{matrix}(a_1, e_1), \ldots\ldots, (a_{p-2}, e_{p-2})\\ (\beta_1, f_1), \ldots\ldots, (\beta_{q-1}, f_{q-1})\end{matrix}\right]$

से गुणा करने पर तथा 0 से ∞ तक x के सापेक्ष समाकलन करने पर (1·2) के बल पर प्राचलों में रंचमात्र हेरफेर करने पर (2·1) की प्राप्ति होती है।

यदि हम $e_1=e_2=\ldots, e_{p-2}=f_1=f_2=\ldots, =f_{q-1}=1$ तथा $\sigma=2$, रखें तो हमें माइजर के G-फलन [1, p.209 (11)] के लिये ज्ञात पुनरावृत्ति-सम्बन्ध प्राप्त होगा।

इसी प्रकार ${}_1F_1$ [4, p. 19 (2.2.3), (2.2.1), (2.2.2), (2.2.5), (2.2.6) तथा (2.2.7)] संगमी हाइपर-ज्यामितीय फलन के अन्य पुनरावृत्ति सम्बन्धों को लेने पर तथा इसी विधि का व्यवहार करने पर हमें क्रमशः (2·2), (2·3), (2·4), (2·5), (2·6) तथा (2·7) सम्बन्ध प्राप्त होंगे।

निर्देश

1. एर्डेल्यी, ए० इत्यादि। Higher Transcendental Functions. **भाग I**, **मैकग्राहिल, न्यूयार्क**, 1953.
2. फाक्स, सी०। **ट्रांजै० अमे० मैथ० सोसा०** 1961, **98**, 395-429.
3. गुप्ता, के० सी० तथा जैन, यू० सी०। **प्रोसी० नेश० एके० साइंस (इंडिया) (प्रकाशनाधीन)**
4. स्लेटर, एल० जे०। Confluent Hypergeometric functions. **कैम्ब्रिज** 1960.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14, No. 1, January 1971, Pages 13-16

ग्लीसरॉल तथा डाइ-हाइड्राक्सी ऐसीटोन (डाइमर) मिश्रण का आकलन

पी० एस० वर्मा तथा के० सी० ग्रोवर
बी० 2/40 सफदरजंग इन्क्लेव, नई दिल्ली-16

[प्राप्त—दिसम्बर 23, 1969]

सारांश

ग्लीसरॉल तथा डाइ हाइड्राक्सी ऐसीटोन के मिश्रणों में से उनके अनुमापनीय आकलन के लिये हाइपोब्रोमाइट तथा पर-आयोडेट विधियों का उपयोग किया गया। इसके लिये इस तथ्य से लाभ उठाया गया है कि हाइपोब्रोमाइट द्वारा ग्लीसराल का रूपान्तरण डाइ-हाइड्राक्सी ऐसीटोन में सम्भव है जब कि पर-आयोडेट द्वारा ग्लीसराल तथा डाइहाइड्राक्सी ऐसीटोन दोनों ही फार्मैल्डीहाइड तथा फार्मिक अम्ल में।

Abstract

Estimation of glycerol and dihydroxy acetone (dimer) in their mixtures. *By* P. C. Verma and K. C. Grover, B-2/40, Safderganj Enclave, New Delhi-16.

Titrimetric estimations of glycerol and dihydroxy acetone in their mixtures were made using hypo-bromite and periodate methods. The fact that hypobromite converts glycerol into dihydroxy acetone, whereas per-iodate converts both glycerol and dihydryoxyacetone into formaldehyde and formic acid has been utilized for the purpose.

वैज्ञानिक अध्ययन से यह पता चला है कि ग्लीसरॉल का आकलन फ्लोरे तथा फैटूम[1] तथा डाइ हाइड्राक्सी ऐसीटोन का आकलन फ्लोरे तथा लाज्जे[2] ने पर-आयोडेट द्वारा स्वतन्त्र रूप से किया है। किन्तु इनके मिश्रण का आकलन अभी तक नहीं किया गया है।

प्रस्तुत कार्य में अनुमापनीय विश्लेषण द्वारा तथा ग्लीसरॉल तथा डाइ-हाइड्राक्सी ऐसीटोन (डाइमर) के मिश्रण का रासायनिक विवेचन किया गया है और हाइपो-ब्रोमाइट तथा पर-आयोडेट विधियों को ही प्रयोग में लाया जाना सम्भव हुआ है। यह ज्ञात हो सका है कि हाइपो-ब्रोमाइट[3] रासायनिक क्रिया

करके अकेले ग्लीसरॉल को डाइहाइड्राक्सी ऐसीटोन तथा ग्लीसरिक ऐल्डीहाइड में परिणत कर देता है और यह मिश्रण ग्लीसरॉल कहलाता है पर इसमें ग्लीसरिक ऐल्डीहाइड की मात्रा बहुत कम होती है जबकि पर-आयोडेट ग्लीसरॉल तथा डाइ-हाइड्राक्सी ऐसीटोन को फार्मिक अम्ल तथा फार्मेल्डीहाइड में बदल देता है।

प्रयोगात्मक

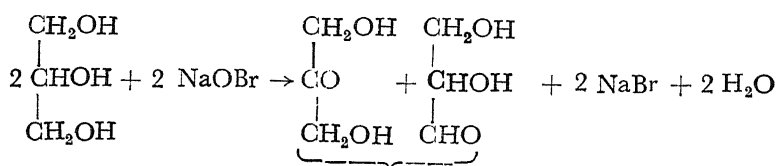
सभी रासायनिक पदार्थ, जो प्रयोग किये गये, वे बी० डी० एच० अनालार के उत्पाद थे। उनको पुनः शुद्ध करने की आवश्यकता नहीं थी।

हाइपो-ब्रोमाइट और पर-आयोडेट विधियों के संयोग द्वारा ग्लीसरॉल और डाइ-हाइड्राक्सी ऐसीटोन के मिश्रण का विश्लेषण :

केवल ग्लीसरॉल (ग्लीसरोल तथा डाइ-हाइड्राक्सी ऐसीटोन डाइमर के मिश्रण से) का आकलन हाइपो-ब्रोमाइट विधि द्वारा किया गया जो नीचे दी गयी है।

ग्लीसरॉल और डाइ-हाइड्राक्सी ऐसीटोन मिश्रण (जिसका आकलन करना है) को लगभग 0·6 ग्राम पोटैसियम ब्रोमाइड (लगभग 5 मिली० जल में विलयित किया गया है) में मिलाया तथा इसके बाद 5 मिली० N सल्फ्यूरिक अम्ल तथा 15 मिली० 0·1N पोटैसियम ब्रोमेट के विलयनों को भी डाला गया। 10 मिनट तक रासायनिक क्रिया होने पर जब मात्रात्मक ब्रोमीन निकलने लगी तब 7 मिली० N सोडियम हाइड्राक्साइड मिलाया तथा फ्लास्क को खूब हिलाया।

फ्लास्क को 15 मिनट के लिए रख छोड़ा तथा यदा-कदा उसे हिला दिया गया। 10 मिली० पोटैसियम आयोडाइड तथा 25 मिली० N सल्फ्यूरिक अम्ल को फ्लास्क के अन्दर डालकर फ्लास्क को 10 मिनट तक रख दिया गया। इस अवधि में अप्रयुक्त निकली हुई ब्रोमीन पोटैसियम आयोडाइड से अपने बराबर आयोडीन निकालती है। उसका 0·1 N हाइपो विलयन द्वारा आकलन किया गया। नियन्त्रण प्रयोगों को भी साथ-साथ किया गया। दो अनुमापों का अन्तर उस ब्रोमीन की मात्रा को दिखाता है जो ग्लीसरॉल को डाइ-हाइड्राक्सी ऐसीटोन में बदलती है और आगे क्रिया नहीं करती है।

$$2\begin{array}{c}CH_2OH\\|\\CHOH\\|\\CH_2OH\end{array} + 2\,NaOBr \rightarrow \underbrace{\begin{array}{c}CH_2OH\\|\\CO\\|\\CH_2OH\end{array} + \begin{array}{c}CH_2OH\\|\\CHOH\\|\\CHO\end{array}} + 2\,NaBr + 2\,H_2O$$

इस प्रकार 250 मिली० तैयार किये विलयन में 0.5754 ग्राम ग्लीसरॉल, 250 मिली० तैयार किये विलयन में 0.3752 ग्राम डाइ होइड्रॉक्सी ऐसीटोन (डाइमर) और 0·05N हाइपोब्रोमाइट में 1 मिली० में 0·002 ग्राम ग्लीसरोल होगा।

सारणी 1

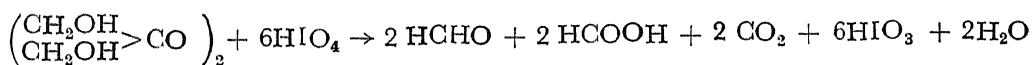
समय=20 मिनट ताप=कमरे का ताप

ग्लीसरॉल विलयन लया गया मिली०	डाइ-हाइड्राक्सी ऐसीटोन लिया गया मिली०	हाइपो-ब्रोमाइट विलयन (0·05 N) डाला गया मिली०	हाइपो-ब्रोमाइट विलयन (0·05 N) प्रयोग से प्राप्त मिली०	ग्लीसरॉल गलिया गया	ग्लीसरॉल प्राप्त मिली०
1.00	7.00	25.00	1.00	0.00230	0.00230
3.00	5.00	25.00	2.99	0.00690	0.00688
5.00	3.00	25.00	4.99	0.01151	0.01148
7.00	1.00	25.00	6.99	0.01611	0.01605

ऊपर तैयार किये हुए ग्लीसरॉल और डाइ-हाइड्राक्सी ऐसीटोन (डाइमर) विलयनों का 50 मिली० विलयन अलग अलग 100 मिली० तक आसुत जल मिलाकर तनु किया गया और तनुकृत विलयनों में, परआयोडेट विधि द्वारा ग्लीसरॉल और डाइ-हाइड्राक्सी ऐसीटोन का आकलन निम्न विधि द्वारा किया :—

15 मिली० प्रमाणित पर-आयोडेट विलयन (0.05 N) शंक्वाकार मुंह बन्द होने वाले फ्लास्क में लिया गया ।

एक निश्चित आयतन, 5 मिली० (0.05 N) ग्लीसरॉल या डाइ-हाइड्राक्सी ऐसीटोन (डाइमर) को मिलाया और शंक्वाकार फ्लास्क को आवश्यक समय के लिए रख दिया तथा कभी-कभी इसको हिलाया गया । आवश्यक समय के बाद 25-30 मिली० 40% सल्फ्यूरिक अम्ल 2-3 बूंदें रूथीनियम क्लोराइड तथा 5–6 बूंदें फेरॉइन सूचक की मिलाई गई तथा क्रिया रहित पर-आयोडेट का अनुमापन 0·05 N आर्सेनाइट विलयन से किया गया । दोनों अनुमापों के मानों से जो अभिकर्मकों का आयतन ग्लीसरॉल और डाइ-हाइड्राक्सी ऐसीटोन (डाइमर) के आक्सीकरण में प्रयोग होता है वह अलग अलग और मिश्रित जाना जा सकता है ।

$$\left(\begin{matrix}CH_2OH \\ CH_2OH\end{matrix} > CO\right)_2 + 6HIO_4 \rightarrow 2\,HCHO + 2\,HCOOH + 2\,CO_2 + 6HIO_3 + 2H_2O$$

0.05N पर-आयोडेट का 1 मिली०=0.00115 ग्राम ग्लीसरॉल

0.05N पर-आयोडेट का 1 मिली०=0.00070 ग्राम डाइ-हाइड्राक्सी ऐसीटोन (डाइमर)

सारणी 2

समय=2 घन्टे ताप=कमरे का ताप

क्रम संख्या	ग्लीसरॉल लिया गया मिली०	डाइ-हाइड्राक्सी ऐसीटोन (डाइमर) लिया गया (0.05N) मिली०	पर-आयोडेट (0.05N) मिलाया गया मिली०	पर-आयोडेट प्रयोग में प्रयुक्त मिली०	डाइ-हाइड्रा-क्सी ऐसीटोन (डाइमर) लिया गया	डाइ-हाइड्राक्सी ऐसीटोन प्राप्त
1.	1.00	7.00	20.00	8.01	0.00525	0.00526
2.	3.00	5.00	20.00	8.00	0.00375	0.00375
3.	5.00	3.00	20.00	8.00	0.00225	0.00226
4.	7.00	1.00	20.00	8.00	0.00075	0.00076

इस प्रकार यह देखा गया है कि ग्लीसरॉल और डाइ-हाइड्राक्सी ऐसीटोन के मिश्रण का रासायनिक विवेचन उपयुक्त आक्सीमिति विधियों के संयोग से संतोषप्रद हल देता है जो अभी तक नहीं किया जाता था।

विवेचना

यह दर्शाया जा चुका है कि पर-आयोडेट ग्लीसरोल और डाइ-हाइड्राक्सी ऐसीटोन को रासायनिक क्रिया द्वारा मात्रात्मकतः फार्मेल्डीहाइड तथा फार्मिक अम्ल में बदल देता है। इस अभिकर्मक द्वारा आयतनमितीयः आकलन किया जा सकता है। यह पूर्व ज्ञात है कि हाइपो-ब्रोमाइट रासायनिक क्रिया द्वारा ग्लीसरॉल को डाइ-हाइड्राक्सी ऐसीटोन में बदल देता है जो आगे क्रिया नहीं करता है। इसलिए उपर्युक्त दोनों अभिकर्मकों के संयोग द्वारा ग्लीसरॉल और डाइ-हाइड्राक्सी ऐसीटोन (डाइमर) का, जब एक दूसरे में मिश्रित हों, अनुमापी आकलन किया जा सकता है।

कृतज्ञता-ज्ञापन

डा० आर० सी० कपूर, अध्यक्ष, रसायन विज्ञान, जोधपुर विश्वविद्यालय के हम बहुत आभारी हैं जिन्होंने आवश्यक सुविधायें प्रदान कीं।

निर्देश

1. फ्लोरे, पी० तथा फैटूम, एम०। **जर्न० फार्म० किम०**, 1935, **21**, 247.
2. फ्लोरे, पी० तथा लांजे। **वही**, 1933, **17**, 409.
3. कोल्थाफ तथा लारे, जेड०। **अनालि० केमि०** 1927, **73**, 177.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14, No. 1, January 1971, Pages 17-22

परमैंगनेट आयन के द्वारा क्लोराइड आयन के आक्सीकरण की अणुगतिकी एवं क्रियाविधि का अध्ययन

श्री० श्री० सोलंकी, अ० दा० बेलापुरकर एवं वि० रा०शास्त्री,
रसायन विभाग, विक्रम विश्वविद्यालय, उज्जैन

[प्राप्त—जून 16, 1970]

सारांश

अम्लीय माध्यम में परमैंगनेट एवं क्लोराइड आयन की अभिक्रया के लिये परमैंगेनेट की कोटि एक, क्लोराइड की अभिक्रिया की कोटि दो एवं हाइड्रोजन आयन की अभिक्रिया की कोटि एक पायी गई है। हाइड्रोजन आयन की सांद्रता बढ़ाते जाने से अभिक्रिया की कोटि एक से कम होने लगती है। आरहीनियस का समीकरण 30° सें० एवं 40° सें० तापों के मध्य उपयोज्य होता है। ताप गुणांक एवं सक्रियण ऊर्जाओं के मान क्रमशः 2·670 एवं 18·450 किलोकैलोरी/मोल पाये गये हैं। अम्ल की सांद्रता बढ़ने के साथ अभिक्रिया की गति बढ़ती है। $NaNO_3$, NH_4NO_3 एवं KNO_3 लवणों को अभिक्रिया निकाय में डालने पर अभिक्रिया की गति बढ़ती है। गति बढ़ाने में विभिन्न आयनों के प्रभाव का क्रम $Na^+ > NH_4^+ > K^+$ है।

प्रकाश-रासायनिक दृष्टि से अभिक्रिया निष्क्रिय है।

Abstract

Studies in kinetics and mechanism of oxidation of chloride ions by potassium permanganate. *By* S. S. Solanki, A. D. Belapurkar and V. R. Shastry, School of Studies in Chemistry, Vikram University, Ujjain.

The reaction between permanganate ion and chloride ion in acidic media is found to be of first order with respect to $KMnO_4^-$, second order with respect to chloride ion and first order with respect to H^+ tending to be lesser than unity at higer concentrations of H^+. Arrhenius relationship is found to be applicable between 30° to 40°C. The values for temperature coefficient and energy of activation are 2.760 and 18.450 Cal/Mole respectively. The velocity of the reaction increases

with increasing concentration of acids. The effect of addition of salts $(NH_4)NO_3$, KNO_3 and $NaNO_3$ is to increases the velocity, the relative order of the increment effect being, $Na^+ > NH_4^+ > K$. The reaction is found to be photochemically inactive.

कुछ ही समय पूर्व एल० जे० किर्श्चेनबाम एवं जे० आर० सुट्टर[1] ने स्पेक्ट्रमीय प्रकाशमापी तकनीक द्वारा विशेष अवस्था में परमैंगेनेट आयन के द्वारा आयोडाइड आयन के आक्सीकरण की अणुगतिकी का अध्ययन किया है। इससे हमारा ध्यान विभिन्न अवस्थाओं में परमैंगेनेट आयन के द्वारा सामान्य हेलाइड आयन के आक्सीकरण की अणुगतिकी एवं क्रियाविधि के विस्तृत अध्ययन की ओर आकर्षित हुआ। शोध साहित्य के सावधानीपूर्वक निरीक्षण करने पर यह विस्मयजनक तथ्य ज्ञात होता है कि यद्यपि विभिन्न दृष्टिकोणों से परमैंगेट आयन के द्वारा विविध यौगिकों के आक्सीकरण की अणुगतिकी का व्यापक अध्ययन किया गया है, किन्तु इस शोध समस्या पर प्रायोगिक कार्य लगभग नहीं ही हुआ है। इसका विस्तृत अध्ययन करने की दृष्टि से Cl^-, Br^- एवं I^- आयनों के आक्सीकरण पर प्रारंभिक कार्य किया गया और विभिन्न निकायों में विभिन्न अवस्थाओं में विशिष्ट परिणाम प्राप्त हुए। इन प्रेक्षणों के आधार पर हमने हेलाइड आयनों के परमैंगेनेट आयन के द्वारा आक्सीकरण की अणुगतिकी एवं क्रियाविधि के व्यापक एवं व्यवस्थित अध्ययन का निश्चय कर योजना बनाई। इस शोध पत्र में परमैंगनेट आयन के द्वारा अमोनियम क्लोराइड से व्युत्पन्न क्लोराइड आयन के आक्सीकरण की अणुगतिकी एवं क्रियाविधि के अध्ययन के हेतु किये गये विस्तृत कार्य का विवरण प्रस्तुत किया जा रहा है।

प्रयोगात्मक

उपयोग में लाये गये सभी रासायनिक अभिकर्मक या तो बी० डी० एच० कोटि के या ई० मर्क कोटि के थे। विलयनों के बनाने के लिये पाइरेक्स काँच पात्र में दो बार आसवित जल प्रयुक्त किया गया था।

अभिक्रिया काँच की बोतलों में की गई। पोटैसियम परमैंगनेट की आवश्यक सांद्रता का ज्ञात (50 मिली०) विलयन अभिक्रिया बोतल में लिया गया एवं इसे आवश्यक ताप पर तापस्थापी में रख

सारिणी–1

अमोनियम क्लोराइड की सांद्रता में परिवर्तन (Cl^- आयन की सापेक्ष्य कोटि)

$[KMnO_4]=4.76\times 10^{-}M$, $[H_2SO_4]=1.333$ तापमान $=30°$ सें०

$[NH_4Cl]$	0.333	0.500	0.666	0.833	1.000
$10^2 K$ Min^{-1}	0.571	1.413	2.515	3.620	5.507
$10^2 K$ Min^{-1}/[Cl]^2	5.16	5.65	5.67	5·28	5.51

दिया गया। इस विलयन में ज्ञात आवश्यक सांद्रता के सल्फ्यूरिक अम्ल में निर्मित अमोनियम क्लोराइड के (50 मिली०) विलयन को, जो पहले से ही तापस्थापी के ताप पर लाया जा चुका था, मिला दिया गया। अभिक्रिया के अवसर पर ज्ञात समयान्तरों पर अभिक्रिया मिश्रण से ज्ञात आयतन (10 मिली०) का अभिक्रिया मिश्रण लिया गया और एक ज्ञात आधिक्य के $4N$ सल्फ्यूरिक अम्ल द्वारा उपयुक्त मात्रा में अम्लीय किये गये एवं तप्त आक्सैलिक अम्ल में डाल दिया गया। तदनन्तर पोटैसियम परमैंगनेट के मानक विलयन के द्वारा अवशिष्ट अनभिकृत आक्सैलिक अम्ल का अनुमापन किया गया। प्राप्त परिणाम सारणीबद्ध किये गये।

सारणी–2

ताप का अभिक्रिया वेग पर प्रभाव (ताप गुणांक का मूल्यांकन)

$[KMnO_4]=4.76\times10^{-2}\ M$, $[H_2SO_4]=1.333\ M$

$[NH_4Cl]M$	0.333	0.666	0.833
10^2K_{40} Min^{-1}	1.550	6.658	9.540
10^2K_{30} Min^{-1}	0.571	2.515	3.620
K_{40}/K_{30}	2.730	2.647	2.635

सारणी–3

अम्ल की सांद्रता के परिवर्तन का प्रभाव

$[KMnO_4]=4.76\times10^{-2}M$ $[NH_4Cl]=0.666\ M$, ताप=30° सें०

$[H_2SO_4]M$	0.666	1.000	1.333	1.666	2.333
10^2K Min^{-1}	1.256	1.426	2.515	4.070	11.280

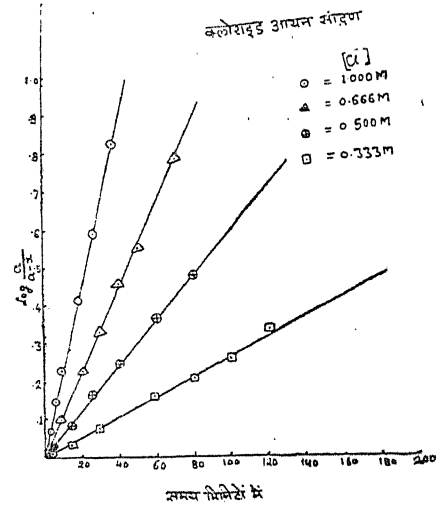
सारणी–4

अभिक्रिया वेग पर उदासीन लवणों का प्रभाव

$[KMnO_4]=4.76\times10^{-2}M$, $[H_2SO_4]=1.00\ M$, $[NH_4Cl]=0.600$, ताप=30° सें०

[लवण]M	0.000	0.250	0.375	0.500	0.625	0.750
$10^2K\ NaNO_3$ Min^{-1}	1.114	2.353	2.389	2.408	2.487	2·718
$10^2K\ NH_4NO_3$ Min^{-1}	1.114	1.765	2.008	2.176	2.305	2.460
$10^2K\ KNO_3$ Min^{-1}	1.114	1.279	1.664	1.704	1.909	2.201

विवेचना

क्लोराइड की क्रमशः परिवर्तनशील सांद्रताओं के निकाय के हेतु परमैंगनेट सांद्रणों के $\log \frac{a}{a-x}$ मानों एवं समय के मध्य आलेख चित्र निर्मित करने पर पाया जाता है कि वेगस्थि रांक K आभासी एकाण्विक है (देखिये चित्र)। परमैंगनेट और हाइड्रोजन आयनों की सांद्रता को स्थिर रखकर, क्लोराइड आयन सांद्रता को उच्चतर परास में परिवर्तित किया गया। जब वेग स्थिरांक, क्लोराइड आयन सांद्रता के वर्ग द्वारा विभाजित किय ाजाता है तो $K/[Cl^-]^2$ अनुपात के स्थिर मान आते हैं, जैसा कि सारिणी से स्पष्ट है। यह प्रेक्षण दर्शाता है कि क्लोराइड आयन के सापेक्ष्य, अभिक्रिया की कोटि 2 है।

परमैंगनेट एवं क्लोराइड आयनों की सांद्रता को स्थिर रखकर, हाइड्रोजन आयन की सांद्रता परिवर्तित की गयी। हाइड्रोजन आयन सांद्रता के व्युत्क्रमों को एवं वेग स्थिरांक के व्युत्क्रमों के मध्य आलेख निर्मित करने पर ऋजुरेखा प्राप्त होती है। यह तथ्य प्रदर्शित करता है कि सांद्रता के दिये हुए परास तक हाइड्रोजन आयन की अभिक्रिया की कोटि एक है।

ताप गुणांक और सक्रियण ऊर्जा

ताप गुणांक के निर्धारण के लिये अमोनियम क्लोराइड की विभिन्न सांद्रताएं 30° सें० से 40° सें० ताप के मध्य प्रयुक्त की गईं हैं जैसा कि सारिणी 2 में दिया गया है। ताप गुणांक का माध्य मान 2·670 है।

आरहीनियस के सुविदित समीकरण का उपयोग कर, सक्रियण ऊर्जाओं के मान का परिकलन किया गया। इन मानों की उत्तम स्थिरता यह दर्शाती है कि आरहीनियस समीकरण इस अभिक्रया के उपयोज्य है। सक्रियण ऊर्जा का माध्य मान 18·450 किलोकैलोरी। मोल प्राप्त हुआ है।

अम्ल के सांद्रण की परिवर्तनशीलता का प्रभाव

इस हेतु, परमैंगनेट और क्लोराइड आयनों की सांद्रता स्थिर रखकर सल्फ्यूरिक अम्ल की सांद्रता क्रमशः 2·333 N से 0·666N तक परिवर्तित की गयी। अम्ल की परिवर्तनशीलता के संगत रूप से प्राप्त वेग स्थिरांकों के मान $11{\cdot}280 \times 10^{-2} Min^{-1}$ से $1{\cdot}256 \times 10^{-2} Min^{-1}$ के मध्य परिवर्तनशील हैं (देखिये सारिणी 3)।

उदासीन लवणों का प्रभाव

$NaNO_3$, KNO_3 एव NH_4NO_3 जैसे उदासीन लवणों को निकाय में डालने पर, अभिक्रिया पर इनके प्रभाव का अध्ययन भी किया गया। परिणाम सारिणी 4 में दिये गये हैं।

लवणों के प्रभाव के सम्बंध में अग्रलिखित प्रेक्षण उल्लेखनीय हैं :–

(1) लवण की उपस्थिति में अभिक्रिया वेग, लवण की अनुपस्थिति की तुलना में बढ़ता जाता है।

(2) गति वर्द्धन पर लवणों के धन आयनों का सापेक्ष्य प्रभाव, विशिष्ट क्रम श्रेणी, $Na^+ > NH_4^+ > K^+$ द्वारा दिया जा सकता है।

प्रकाश-रासायनिक प्रभाव

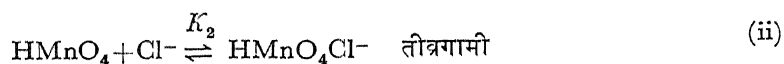
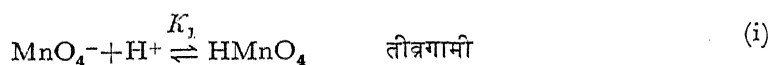
अभिक्रिया पर प्रकाश-रासायनिक प्रभाव का अध्ययन किया गया। अभिक्रिया-बोतल से एक हज़ार वाट के बल्ब को विभिन्न दूरियों पर रखा गया तथा अभिक्रिया-बोतल को सूर्य प्रकाश में भी अलग-अलग समय-सीमाओं के लिये रखा गया। प्रकाश-रासायनिक दृष्टि से अभिक्रिया निष्क्रिय पायी गयी।

अभिक्रिया की क्रिया विधि

उपर्युक्त प्रायोगिक जानकारी के आधार पर अभिक्रिया की क्रियाविधि के स्पष्टीकरण के हेतु समीकरणों की निम्नलिखित व्यवस्था प्रस्तुत की जा सकती है :

$$MnO_4^- + H^+ \overset{K_1}{\rightleftharpoons} HMnO_4 \qquad \text{तीव्रगामी} \qquad (i)$$

$$HMnO_4 + Cl^- \overset{K_2}{\rightleftharpoons} HMnO_4Cl^- \qquad \text{तीव्रगामी} \qquad (ii)$$

$$HMnO_4Cl + Cl_2 \overset{K}{\rightarrow} Cl_2 + \text{उत्पाद} \qquad (Mn^{++} + H_2O) \quad \text{मंद} \qquad (iii)$$

समीकरण (iii) से हम पाते हैं कि अभिक्रिया वेग,

$$\frac{dn}{dt} = v = k[HMnO_4Cl^-][Cl^-] \qquad (iv)$$

समीकरण (i) एवं (ii) का उपयोग कर $[HMnO_4Cl^-]$ आदि के हेतु समीकरण (iv) में किये गये उचित प्रतिस्थापनों के पश्चात् अन्तिम रूप से निम्न समीकरण प्राप्त होता है :

$$\frac{dn}{dt} = k\, K_1\, K_2 \frac{[MnO_4^-][H^+][Cl^-]^2}{1 + K_1[H^+]} \qquad (v)$$

यह स्पष्ट है कि अन्तिम व्यंजक (समीकरण), प्रायोगिक प्राप्त जानकारी एवं उपर्युक्त प्रस्तावित क्रियाविधि योजना, दोनों को ही सफलतापूर्वक प्रतिपादित करता है।

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखक डा० वा० वि० भागवत, प्राध्यापक एवं विभागाध्यक्ष, रसायन अध्ययनशाला, विक्रम विश्व-विद्यालय, उज्जैन, के द्वारा प्रदत्त प्रयोगशाला सुविधाओं के लिये एवं डा० शां० ला० बापना, प्रवाचक, म० स० विश्वविद्यालय, वड़ौदा, को उनके बहुमूल्य सुझावों के हेतु आभारी हैं।

निर्देश

1. किर्श्चेनबाम, एल० जे० एवं सुट्टर के०आर०। **जर्न० फिजि० केमि०,** 1936, **70,** 3863.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol 14, No 1, January 1971, Pages 23-27

ठोसों के पृष्ठ तनाव 1
अकार्बनिक लवणों एवं धातुओं के पृष्ठ तनाव

कि० चं० जैन, श्री० श्री० सोलंकी एवं वि० रा० शास्त्री

रसायन विभाग, विक्रम विश्वविद्यालय, उज्जैन

सारांश

ठोसों के पृष्ठ तनावों के हेतु प्रस्तुत किये गये समीकरण का उपयोग करके कई अकार्बनिक लवणों एवं धातुओं के पृष्ठ तनाव सारिणी रूप में दिये गये हैं। प्रस्तुत की गयी विधि पर समीक्षात्मक विवेचन भी दिया गया है।

Abstract

Surface tension of solids-Part I, Surface tensions of inorganic salts and metals. *By* K. C. Jain, S. S. Solanki and V. R. Shastry, School of Studies in Chemistry, Vikram University, Ujjain.

Using the equation put forth for the determination of surface tensions of solids, surface tensions of many inorganic salts and metals have been tabulated. A critical discussion of the method has been presented.

यद्यपि ठोसों की पृष्ठीय ऊर्जाओं एवं पृष्ठ तनावों के मूल्यांकन की समस्या पर सैद्धान्तिक एवं प्रायोगिक दृष्टि से पर्याप्त कार्य[1] हो चुका है, शोध साहित्य के सावधानीपूर्वक अध्ययन से यह विदित होता है कि ठोसों के पृष्ठ तनावों के आकलन के लिये पैराकोर का उपयोग अभी तक नहीं किया गया है। अतः इस दिशा में हमने ठोसों के पृष्ठ तनावों के मूल्यांकन के हेतु आरम्भात्मक प्रयास किये हैं। इस कार्य के फलस्वरूप कई रोचक तथ्य ज्ञात हुये हैं, जिनपर निम्नलिखित विवेचन में प्रकाश डाला जा रहा है।

सुगडेन[2] का पैराकोर समीकरण निम्न प्रकार से प्रस्तुत किया जा सकता है :

$$P=\frac{M\gamma_l^{1/4}}{dl-dv} \tag{1}$$

जहाँ dl ज्ञात ताप t पर पदार्थ की द्रव प्रावस्था का घनत्व ; dv, ताप t पर पदार्थ के वाष्प का द्रव प्रावस्था के सम्पर्क में साम्यावस्था का घनत्व, γ_l उसी ताप पर पदार्थ का पृष्ठ तनाव, P पैराकोर है और M पदार्थ का अणुभार है। $dv << dl$ है अतः समीकरण (1) के अंश dv में का मूल्य dl के तुलना में उपेक्षित किया जा सकता है। ऐसा करने पर समीकरण (1) निम्न रूप धारण कर लेता है।

$$P = \frac{M\gamma_l^{1/4}}{dl} \tag{2}$$

अथवा

$$\gamma_l = \left(\frac{P \times dl}{M}\right)^4 \tag{2(a)}$$

यह सर्वविदित है कि पदार्थ का पैराकोर काफी अंशों मे ताप के दीर्घ परासों के मध्य ताप के प्रभाव से अप्रभावित रहता है यदि जटिलता कारक प्रभाव, जैसे कि हाइड्रोजन-बंध आदि अणुओं में उपस्थित न हों। जटिलता कारक प्रभावों की अनुपस्थिति से यह मानना तर्कसंगत होगा कि पदार्थ के पैराकोर का मूल्य द्रव और ठोस प्रावस्था दोनों में समान होता है एवं पदार्थ की प्रावस्था के लिये अनुप्रयोज्य समीकरण (2) का प्ररूपी समीकरण पदार्थ की ठोस प्रावस्था के हेतु भी प्रयुक्त किया जा सकता है। इस आधार पर समीकरण (1) को ठोस प्रावस्था के हेतु वर्धित कर निम्न रूप में लिखा जा सकता है :

$$P = \frac{M\gamma_s^{1/4}}{ds - dv} \tag{3}$$

जहाँ γ_s ताप t पर पदार्थ की ठोस अवस्था में पदार्थ का पृष्ठ तनाव है, P पदार्थ का पैराकोर है, ds ताप t पर पदार्थ की ठोस प्रावस्था का घनत्व है, dv उसी ताप पर पदार्थ की ठोस प्रावस्था एवं साम्यावस्था में स्थित वाष्प का घनत्व है और M पदार्थ का अणुभार है। घनत्व $dv << ds$ तो समीकरण (3) में dv घनत्व ds की तुलना में उपेक्षित किया जा सकता है अतः समीकरण निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है :

$$\rho = \frac{M\gamma_s^{1/4}}{ds} \tag{4}$$

या

$$\gamma_s = \left(\frac{P.ds}{M}\right)^4 \tag{5}$$

प्रयोगात्मक

किसी ठोस पदार्थ के पृष्ठ तनाव γ_s की गणना, P, तथा M के मानों को समीकरण (5) में रखकर की जा सकती है।

यदि पदार्थ की अणु संरचना ज्ञात हो तो पैराकोर का मान सुगडेन के पैराकोर स्थिरांकों[3] का उपयोग कर ज्ञात किया जा सकता है। किसी पदार्थ का पैराकोर, प्रयोग द्वारा भी ज्ञात किया जा सकता है। इस हेतु पदार्थ के घनत्व और पृष्ठ तनाव के मान को द्रव अवस्था में समान्य विधियों द्वारा ज्ञात करके सुगडेन के पैराकोर समीकरण (2) का उपयोग किया जा सकता है। यदि पदार्थ सुविधापूर्वक

साधारण उच्च तापों पर द्रव प्रावस्था में प्राप्त नहीं किया जा सके तो उसका पैराकोर हेम्मिक एवं एन्ड्-रयू की मिश्रण विधि द्वारा साधारण तापों पर किसी उपयुक्त विलायक में विलयन निर्मित कर ज्ञात किया जा सकता है।

ठोस पदार्थ का घनत्व किसी भी सामान्य प्रायोगिक विधि का उपयोग करके ज्ञात किया जा सकता है या मानक सारिणी से भी लिया जा सकता है। इस प्रकार ठोस पदार्थ का पैराकोर, ठोस प्रावस्था में घनत्व और अणुभार ज्ञात करके समीकरण (5) की सहायता से पदार्थ का ठोस प्रावस्था में पृष्ठ तनाव ज्ञात किया जा सकता है।

सोडियम क्लोराइड का उदाहरण लेकर अनुप्रयोग विधि विस्तार से समझायी जा चुकी हैं,[6] एवं अन्य कई अकार्बनिक लवणों के हेतु यह दर्शाया जा चुका है कि प्रस्तुत विधि द्वारा प्राप्त मान अन्य विधि द्वारा प्राप्त मानों से पर्याप्त निकटता रखते हैं।[7] प्रस्तुत लेख में विविध लवणों एवं धातुओं के परिणाम प्रस्तुत किये गये हैं।

विवेचना

समीकरण (5) की सहायता से प्राप्त ठोस धातुओं एवं अकार्बनिक पदार्थों के पृष्ठ तनावों के मान क्रमशः सारणी (1) एवं (2) में दिये गये हैं। पैराकोर मान सुगडेन के शोध कार्य[3,5] से, तथा अणुभार एवं घनत्व संदर्भ[6] से लिये गये हैं।

सैद्धान्तिक आधार पर पैराकोर व्युत्पन्न किया जा चुका है[7-9] एवं पैराकोर को पर्याप्त दीर्घ परासों तक अपरिवर्तनशील माना जा सकता है, द्रव प्रावस्था के हेतु अनुप्रयोज्य समीकरण का ठोस प्रावस्था तक वर्धन करना तर्कसंगत ही है।

सारिणी 1

धातुओं का उनकी ठोस प्रावस्था में पृष्ठ तनाव

क्रमांक	धातु	चिन्ह	अणुभार M	द्रवणांक °से०	घनत्व	पैराकोर	पृष्ठ तनाव डाइन सेमी०$^{-1}$
1	पारद	Hg	200·59	−38	13·600	68·0	459·2
2	ऐलुमिनियम	Al	26·98	660	2·703	55·0	922·1
3	वंग	Sn	118·69	232	7·28	86·8	804·6
4	सीसा	Pb	207·19	327	11·34	93·5	709·9
5	ऐन्टिमनी	Sb	121·75	631	6·684	83·9	451·6

सारिणी—2

आकार्बनिक लवणों के उनकी ठोस प्रावस्था में पृष्ठ तनाव

क्रम संख्या	पदार्थ	अणुभार द्रवणांक				पैराकोर	पृष्ठ तनाव डाइन सेमी०$^{-1}$ या पृष्ठीय ऊर्जा (सेमी०)$^{-2}$
		सूत्र	M	°से०	घनत्व		
1	लीथियम फ्लोराइड	LiF	25·94	870	2·635	58·5	1247·0
2	लीथियम क्लोराइड	LiCl	42·39	614	2·068	98·4	532·6
3	लीथियम नाइट्रेट	$LiNO_3$	68·94	250	2·380	131·5	424·6
4	सोडियम क्लोराइड	NaCl	58·44	800	2·165	124·8	457·3
5	सोडियम ब्रोमाइड	NaBr	102·90	747	3·203	148·8	401·5
6	सोडियम आयोडाइड	NaI	149·89	662	3·667	170·8	305·1
7	पोटैशियम फ्लोराइड	KF	58·10	857	2·480	109·0	468·6
8	पोटैशियम क्लोराइड	KCl	74·56	770	1·984	156·6	301·4
9	पोटैशियम ब्रोमाइड	KBr	119·01	742	2·750	174·3	261·8
10	पोटैशियम सल्फेट	K_2SO_4	174·27	1074	2·662	228·0	147·3
11	रूबिडियम ब्रोमाइड	RbBr	165·38	677	3·350	192·7	232·5
12	रूबिडियम आयोडाइड	RbI	212·37	638	3·550	226·8	206·8
13	सीज़ियम फ्लोराइड	CsF	151·90	715	4·115	136·9	189·1
14	सीज़ियम क्लोराइड	CsCl	168·36	642	3·988	188·7	399·2
15	सीज़ियम आयोडाइड	CsI	259·81	621	4.510	242·4	313·3

शोध साहित्य का सावधानीपूर्वक किया गया अध्ययन यह प्रदर्शित करता है कि सामान्य रूप से, ठोसों के पृष्ठ तनावों के मान द्रव प्रावस्था के मूल्यों से तुलनात्मक रूप में अधिक होते हैं। सारिणी 2 एवं 3 में दिये गये मान इस कथन की पुष्टि करते हैं। यह तथ्य समीकरण 2(a) एवं (5) के द्वारा

गणितात्मक रूप से भी स्पष्ट हो जाता है हैं। समीकरण (5) में ds हर में है और ds सर्वदा dl से अधिक होता है एवं, P और M स्थिर रहते हैं अतः स्वाभाविक रूप से γ_s का मूल्य γ_l [समीकरण 2(a)] से अधिक होना चाहिये।

समीकरण (5) यह भी दर्शाता है कि ठोसों के पृष्ठ तनाव भिन्न-भिन्न तापों पर भिन्न-भिन्न होते हैं। उच्चतर तापों पर घनत्वों के मूल्य न्यूनतर होते हैं, अतः पृष्ठ तनाव भी उच्चतर तापों पर न्यूनतर होना चाहिये। शोध-साहित्य में दिये हुए पदार्थ की ठोस प्रावस्था के हेतु विभिन्न तापों पर विभिन्न पृष्ठ तनावों के मूल्य प्राप्य नहीं हैं, अतः प्रस्तुत कार्य की यह एक महत्वपूर्ण उपलब्धि मानी जा सकती है कि समीकरण (5) भिन्न-भिन्न तापों पर ठोसों के पृष्ठ तनाव प्राप्त करने में समर्थ हैं।

यहाँ यह उल्लेख्य है कि इस समय ठोसों के पृष्ठ तनावों के परिमाणों के केवल सामान्य क्रम मात्र जानने के लिये, पैराकोर विधि उपयोग में लायी जा सकती है। क्रिस्टलों के विभिन्न पार्श्व तलों एवं कणों के विभिन्न आकरों आदि के लिये पृष्ठ तनावों के मूल्य ज्ञात करना अभी सम्भव नहीं है। इस दिशा में और अधिक शोध कार्य प्रगति पर है।

कृतज्ञता-ज्ञापन

हम डा० ल० ना० घूत को कार्य में रुचि लेने के हेतु एवं श्री रा० द० स्वर्णकार को उनके सहयोग के लिये धन्यवाद देते हैं।

निर्देश

1. एडामसन, ए० डब्ल्यू०। — Physical Chemistry of Surfaces, **इन्टरसाइन्स पब्लिशर्स**, 1960, पृ० 235-261
2. सुगडेन, एस०। — **जर्न० केमि० सोसा०**, 1924, **125**, 1177
3. सुगडेन, एस०। — Parachor and Valency **राउटलेज, लंदन**, 1930, पृ० 276-
4. हेम्मिक एवं एन्रडयू। — **जर्न० केमि० सोसा०**, 1929, 754-759
5. सुगडेन, एस०। — **जर्न० केमि० सोसा०**, 1929, 1295
6. वीस्ट, आर० सी०, सेल्वी, एस० एम०, एवं होजमेन, सी० डी०। — Handbook of Chemistry and Physics **दि केमिकल रबर कम्पनी, 45 वां संस्करण**, 1664-65
7. आनन्द, एम० के० सोलंकी, एस० एस० एवं शास्त्री, वी० आर०। — **जर्न० इंडियन केमि० सोसा०, प्रकाशनार्थ स्वीकृत**, 1970
8. भागवत, वा० वि० एवं शास्त्री, वि० रा०। — **जर्न० विक्र० यूनि०**, 1963, **3**, 79
9. फाउलर। — **प्रोसी० राय० सोसा०**, 1937, **159A**, 227

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14, No 1, January 1971, Pages 29-38

H-फलन वाले माइजर G-फलन परिवर्त के कतिपय गुण

श्रीमती पी० के० मित्तल

गणित विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर

[प्राप्त– मार्च 13, 1970]

सरांश

प्रस्तुत शोधपत्र में G-फलन परिवर्त का लिये H-फलन वाले दो सामान्य प्रमेय स्थापित किये गये हैं। प्रथम प्रमेय सम्बद्ध फलनों के मूलों तथा प्रतिबिम्बों के मध्य नवीन सम्बन्धों को प्रकट करता है और दूसरे प्रमेय द्वारा विभिन्न प्राचलों के लिये G-फलन परिवर्त में सम्बद्ध फलनों के प्रतिबिम्बों के बीच और भी सम्बन्धों का पता चलता है। प्राप्त परिणाम अत्यन्त सामान्य प्रकृति के होने के कारण इससे पूर्व कई लेखकों द्वारा विभिन्न प्रमेयों से सम्बन्धित फल हमारी शोधों की विशिष्ट दशाओं के रूप में हैं।

Abstract

Certain properties of Meijer'e G-function transform involving the H-function. *By* (Mrs.) P. K. Mital, Department of Mathematics, Government College, Ajmer.

In this paper, we establish two general theorems involving the H-function for the G-function transform. The first theorem reveals new interconnections between images and originals of related functions while the second one discovers further relations between images of related functions in the G-function transform for different parameters. On account of general nature of our result, various theorems obtained earlier by several authors follow as particular cases of our findings.

1. विषय प्रवेश: सर्वमान्य लैपलास परिवर्त के सार्वीकरण

$$\phi(s) = s\int_0^\infty e^{-st} f(t)\ dt \tag{1·1}$$

का सूत्रपात भिसे [1, p. 57] द्वारा निम्न रूप में किया गया:

$$\phi(s)=s\int_0^\infty G_{m,m+1}^{m+1,o}\left[st\left|\begin{matrix}\eta_1+\alpha_1, \dots, n_m+\alpha_m\\ \eta_1, \dots, \eta_m, \rho\end{matrix}\right.\right]f(t)\,dt \tag{1·2}$$

बाद में उन्होंने इस परिवर्त के गुणों के विस्तृत रूप में प्रस्तुत किया [2, pp. 349-354; 3, pp. 389-404] हम (1·2) को माइजर का फलन परिवर्त कहेंगे और सांकेतिक रूप में

$$\phi\left(s, \begin{matrix}\alpha_1 \dots \alpha_m\\ \eta_1 \dots \eta_m, \rho\end{matrix}\right)=G\left[f(t), \begin{matrix}\alpha_1 \dots \alpha_m\\ \eta_1 \dots \eta_m, \rho\end{matrix}\right]$$

द्वारा या संक्षेपतः

$\phi(s;\ \alpha_m, \eta_m, \rho)=G[f(t), \alpha_m, \eta_m, \rho]$ द्वारा व्यक्त करेंगे ।

(1·2) की विशिष्ट दशायें

(1·2) में $\alpha_i=0, i=1, 2, \dots m-1;\ \alpha_m=k-r,\ \eta_m=r-\mu$, तथा $\rho=r-\mu$ रखने पर यह मैनरा परिवर्त में घटित हो जाता है [8, p. 24] जिसे

$$\phi(s)=s\int_0^\infty (st)^{-\mu-1/2}e^{-1/2st}W_{k+1/2,\ r}(st)f(t) \tag{1·3}$$

के रूप में पारिभाषित किया जाता है । हम (1·3) को

$$\phi(s)=W\{f(t), \mu+\tfrac{1}{2};\ k+\tfrac{1}{2}, r, s\}$$

द्वारा प्रदर्शित करेंगे जिसमें $\mu=-r$ तथा k के स्थान $k-\frac{1}{2}$ पर रखने से (1·3) सुप्रसिद्ध वर्मा परिवर्त में घटित हो जाता है

$$\phi(s)=s\int_0^\infty (st)^{\gamma-1/2}e^{-1/2st}W_{k,\ r}(st)f(t)\,dt \tag{1·4}$$

अन्त में यदि $\alpha_j=0, j=1, 2\dots m;\ \rho=0$ लें तो (1·2) से (1·1) प्राप्त होता है ।

प्रस्तुत शोधपत्र का उद्देश्य (1·2) द्वारा पारिभाषित परिवर्त फलन को आगे और विकसित करना है।

पहले हम ऐसा प्रमेय स्थापित करेंगे जिससे विभिन्न प्राचलों के लिये G-फलन परिवर्त में सम्बद्ध फलनों के प्रतिबिम्बों एवं मूलों के अन्तरसम्बन्ध दिए जाते हैं । बाद में एक प्रमेय हल करेंगे जिसमें विभिन्न प्राचलों के लिये (1·2) द्वारा पारिभाषित परिवर्त में सम्बद्ध फलनों के प्रतिबिम्बों के मध्य रोचक सम्बन्धों का पता चलता है । इन दोनों प्रमेयों में H-फलन निहित है । अतः हाल में कई लेखकों द्वारा प्राप्त फल हमारे द्वारा ज्ञात फलों की विशिष्ट दशाओं के रूप में हैं ।

इस शोधपत्र में N, S सर्वत्र धन पूर्णांकों के लिये व्यवहृत हुए हैं। हम निम्न का उपयोग करेंगे

(i) $\triangle(N, a)$ से $\frac{a}{N}, \frac{a+1}{N}, \dots \frac{a+N-1}{N}$.

(ii) $\{(a_p, \alpha_p)\}$ से $(a_1, \sigma_1), (a_2, \alpha_1) \dots (a_p, \alpha_p)$.

2. H-फलन: H-फलन को हम निम्नांकित प्रकार से प्रदर्शित एवं पारिभाषित करेंगे:

$$H_{p,q}^{m,n}\left[x \,\middle|\, \begin{matrix}(a_1, \alpha_1)\dots(a_p, \alpha_p)\\(b_1, \beta_1)\dots(b_q, \beta_q)\end{matrix}\right]$$

$$=\frac{1}{2\pi i}\int_L \frac{\prod_1^m \Gamma(b_j-\beta_j\xi)\prod_1^n \Gamma(1-a_j+\alpha_j\xi)}{\prod_{m+1}^q \Gamma(1-b_j+\beta_j\xi)\prod_{n+1}^p \Gamma(a_j-\alpha_j\xi)} x^{\xi} \,.\, d\xi \tag{2·1}$$

जहाँ x शून्य के बराबर नहीं है तथा रिक्त गुणनफल को 1 के रूप में लिया जाता है; p, q, r, m पूर्णांक हैं जिनसे तुष्टि होती है $|\leqslant m\leqslant q;\ 0\leqslant n\leqslant p;\ \alpha_j(j=1\dots p),\ \beta_j(j=1\dots q)$ धन संख्याएँ हैं तथा $a_j(j=1\dots p);\ b_j(j=1\dots q)$ जटिल संख्याएँ हैं कि $\Gamma(b_h-\beta_h\xi),\ (h=1\dots m)$ का कोई पोल $\Gamma(1-a_i+\alpha_i\xi),\ (i=1\dots n)$ के किसी पोल से संगमित नहीं होता अर्थात् $\alpha_i(h+v)\neq\beta_h(a_i-\eta-1)$, $i=1\dots n,\ h=1\dots m;\ v,\ \eta=0,\ 1\dots,$ कन्टूर L, $\sigma-i\infty$ से $\sigma+i\infty$ तक विस्तृत है जिससे कि बिन्दु

$$\xi=\frac{b_h+v}{\beta_h}\ (h=1, \dots m;\ v=0,\ 1\ \dots)$$

जो $\Gamma(b_h-\beta_h\xi))$ के पोल हैं और दाहिनी ओर स्थित हैं तथा बिन्दु

$$\xi=(a_i-\eta-1)/\alpha_i(i=1\dots n,\ \eta=0,\ 1\dots)$$

जो $\Gamma(1-a_i+\alpha_i\xi)$ के पोल हैं, L की बाईं ओर स्थित हैं।

अनेक विशिष्ट फलन H-फलन की विशिष्ट दशायें हैं। G-फलन तथा इसकी सभी विशिष्ट दशाएँ H-फलन की विशिष्ट दशायें हैं।

नीचे हम H-फलन तथा G-फलन के मध्य के सम्बन्ध को दे रहे हैं :

$$H_{p,q}^{m,n}\left[x \,\middle|\, \begin{matrix}(a_1, 1)\dots(a_p, 1)\\(b_1, 1)\dots(b_q, 1)\end{matrix}\right]=G_{p,q}^{m,n}\left(x \,\middle|\, \begin{matrix}(a_1\dots\dots a_p)\\b_1\dots\dots b_q)\end{matrix}\right) \tag{2·2}$$

H-फलन के गुण[5]

$$x^{\sigma} H_{p,q}^{m,n}\left[x \left| \begin{matrix}(a_1, \alpha_1)\ldots(a_p, \alpha_p)\\(b_1, \beta_1)\ldots(b_q, \beta_q)\end{matrix}\right.\right]=H_{p,q}^{m,n}\left[x \left| \begin{matrix}(a_1+\sigma\alpha_1, \alpha_1)\ldots(a_p+\sigma\alpha_p, \alpha_p)\\(b_1+\sigma\beta_1, \beta_1)\ldots(b_q+\sigma\beta_q, \beta_q)\end{matrix}\right.\right] \quad (2\cdot3)$$

$$H_{p,q}^{m,n}\left[x^{-1} \left| \begin{matrix}(a_1, \alpha_1)\ldots(a_p, \alpha_p)\\(b_1, \beta_1)\ldots(b_q, \beta_q)\end{matrix}\right.\right]=H_{q,p}^{n,m}\left[x \left| \begin{matrix}(1-b_1, \beta_1)\ldots(1-b_q, \beta_q)\\(1-a_1, \alpha_1)\ldots(1-a_p, \alpha_p)\end{matrix}\right.\right] \quad (2\cdot4)$$

$$H_{p,q}^{m,n}\left[x \left| \begin{matrix}(a_1, \alpha_1)\ldots(a_p, \alpha_p)\\(b_1, \beta_1)\ldots(b_q, \beta_q)\end{matrix}\right.\right]=C\,.\, H_{p,q}^{m,n}\left[x^{c} \left| \begin{matrix}(a_1, c\alpha_1)\ldots(a_p, c\alpha_p)\\(b_1, c\beta_1)\ldots(b_q, c\beta_q)\end{matrix}\right.\right] \quad (2\cdot5)$$

$$H_{p,q}^{m,n}\left[x \left| \begin{matrix}(a_1, \alpha_1)\ldots(a_p, \alpha_p)\\(b_1, \beta_1)\ldots(b_{q-1}, \beta_{q-1}), (a_1, \alpha_1)\end{matrix}\right.\right]=H_{p-1,\, q-1}^{m,n-1}\left[x \left| \begin{matrix}(a_2, \alpha_2)\ldots(a_p, \alpha_p)\\(b_1, \beta_1)\ldots(b_{q-1}, \beta_{q-1})\end{matrix}\right.\right] \quad (2\cdot6A)$$

$$H_{n+r,m+k}^{m,n}\left[x \left| \begin{matrix}\{(a_n, N_n)\}, \{(c_r, R_r)\}\\\{(b_m, M_m)\}, \{(d_k, K_k)\}\end{matrix}\right.\right]=(2\pi)^{\frac{1}{2}(m+n-k-r+K+R-M-N)}$$

$$\times \prod_1^n (N_j)^{1/2-a_j} \prod_1^r (R_j)^{1/2-c_j} \prod_1^m (M_j)^{b_j-1/2} \prod_1^k (K_j)^{d_j-1/2}$$

$$\times G_{N+R,\, M+K}^{M,N}\left[\frac{\alpha\gamma}{\beta\delta}x \left| \begin{matrix}\{\triangle(N_n, a_n)\}, \{\triangle(R_r, c_r)\}\\\{\triangle(M_m, b_m)\}, \{\triangle(K_k, d_k)\}\end{matrix}\right.\right] \quad (2\cdot6)$$

जहाँ $N_1 \ldots N_n$; $R_1 \ldots R_r$; $M_1 \ldots M_m$ तथा $K_1 \ldots K_k$ धनात्मक पूर्णांक हैं तथा

(i) $\{\triangle(N_n, a_n)\}$ को क्रमशः $\triangle(N_1, a_1)$. $\triangle(N_2, a_2) \ldots \triangle(N_n, a_n)$ और शेष मात्राओं के लिये ऐसे ही व्यंजक लिखेंगे।

(ii) M, N, K, R को क्रमशः $\sum_1^m (M_j)$, $\sum_1^n (N_j)$, $\sum_1^k (K_j)$ तथा $\sum_1^r (R_j)$ के लिये

(iii) $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ को क्रमशः $\prod_1^n (N_j)^{N_j}$, $\prod_1^m (M_j)^{M_j}$, $\prod_1^r (R_j)^{R_j}$ तथा $\prod_1^k (K_j)^{K_j}$ के लिये।

प्रमेयों की उपपत्ति के समय निम्नांकित परिणाम[5] की आवश्यकता होगी

$$\int_0^{\infty} x^{\eta-1} H_{p,q}^{m,n}\left[zx^{\sigma} \left| \begin{matrix}\{(a_p, \alpha_p)\}\\\{(b_q, \beta_q)\}\end{matrix}\right.\right] G_{r,l}^{k,f}\left(sx \left| \begin{matrix}c_1 \ldots c_r\\d_1 \ldots d_l\end{matrix}\right.\right) dx$$

$$=s^{-\eta}H^{m+f,n+k}_{p+l,q+r}\left[zs^{-\sigma}\left|\begin{matrix}\{(a_n,\alpha_n)\},\{(1-d_l-\eta\sigma)\},(a_{n+1},\alpha_{n+1})\dots(a_p,\alpha_p)\\ \{(b_m,\beta_m)\},\{(1-c_r-\eta,\sigma)\},(b_{m+1},\beta_{m+1})\dots(b_q,\beta_q)\end{matrix}\right.\right] \tag{2·7}$$

यदि $R\left[\eta+\frac{\sigma b_h}{\beta_h}+a_i\right]>0;\ (h=1\dots m,\ i=1\dots n),$

$$R\left[\eta+c_j-1+\sigma\frac{a_{h'}-1}{\alpha_{h'}}\right]>0;\ (j=1\dots f;\ h'=1\dots\eta)$$

$$A=\sum_1^n \alpha_j-\sum_{n+1}^p \alpha_j+\sum_1^m \beta_j-\sum_{m+1}^q \beta_j>0$$

$$|\arg z|<\tfrac{1}{2}A\pi,\ \mu=2f+2_j-l-r>0$$

तथा $|\arg s|<\frac{1}{2}\mu\pi$

3. प्रमेय—1

यदि
$$f\left\{s,\ \begin{matrix}\alpha_1\dots\alpha_m\\ \eta_1\dots\eta_m,\ \rho\end{matrix}\right\}=G\left\{x^l\phi(x);\ \begin{matrix}\alpha_1\dots\alpha_m\\ \eta_1\dots\eta_m,\ \rho\end{matrix}\right\}$$

तथा
$$s^k\phi(s^\sigma)=G\left[h(x);\ \begin{matrix}\beta_1\dots\beta_n\\ \gamma_1\dots\gamma_n,\ \mu\end{matrix}\right]$$

तो

$$f\{s;\ \alpha_m,\ \eta_m,\ \rho\}=s^{-l+k/\sigma-1/\sigma}\int_0^\infty H^{n+1,m+1}_{n+m+1,n+m+1}$$
$$\times\left[\frac{t}{s^{1/\sigma}}\left|\begin{matrix}\left\{\left(\frac{k}{\sigma}-\frac{1}{\sigma}-l-\eta_m,\frac{1}{\sigma}\right)\right\},\left\{\left(\frac{k}{\sigma}-\frac{1}{\sigma}-l-\rho,\ \frac{1}{\sigma}\right)\right\},\{\beta_n+\gamma_n,\ 1)\}\\ \{(\gamma_n,\ 1)\},\ (\mu,\ 1),\left\{\left(\frac{k}{\sigma}-\frac{1}{\sigma}-l-\eta_m-\alpha_m,\ \frac{1}{\sigma}\right)\right\}\end{matrix}\right.\right]h(t)\ dt \tag{3·1}$$

यदि $|h(t)|$ तथा $|x^l\phi(x)|$ का G-फलन विद्यमान हो तथा

$$R\left[1+l-\frac{k}{\sigma}+\frac{1}{\sigma}\ r_h+\eta_i\right]>0;\ R\left[1+l-\frac{k}{\sigma}+\frac{\mu}{\sigma}+\eta_i\right]>0,$$

$$R\left[1+l-\frac{k}{\sigma}+\rho+\frac{r_h}{\sigma}\right]>0 \text{ जहाँ}$$

$h=1\dots n$

$i=1\dots m$

तथा $\sigma>0$

उपपत्ति :

$$f(s)=s\int_0^\infty x^l\phi(x)\, G_{m,m+1}^{m+1,o}\left[sx\left|\begin{matrix}\{(\eta_m+a_m)\}\\ \{\eta_m\},\ \rho\end{matrix}\right.\right]dx$$

$$=s\int_0^\infty x^l\left\{x^{1-k/\sigma}\int_0^\infty h(t)\, G_{n,n+1}^{n+1,o}\left[x^{1/\sigma}t\left|\begin{matrix}\{(\beta_n+\gamma_n)\}\\ \{\gamma_n\},\ \mu\end{matrix}\right.\right]dt\right\}$$

$$\times G_{m,m+1}^{m+1,o}\left[sx\left|\begin{matrix}\{(\eta_m+a_m)\}\\ \{\eta_m\},\ \rho\end{matrix}\right.\right] \qquad (3\cdot2)$$

(3·2) में समाकलन के क्रम के बदलने पर तथा (2·1) और (2·7) की सहायता से x समाकल का मान निकालने पर थोड़े सरलीकरण के बाद वांछित प्रमेय प्राप्त होगा।

(3·2) में समाकलन के क्रम को बदलने को वैध बताने के लिये हम यह देखते हैं कि x समाकल पूर्णतया अभिसारी है यदि

$$R\left[1+l-\frac{k}{\sigma}+\frac{y_h}{\sigma}+\eta_i\right]>0;\ R\left[1+l-\frac{k}{\sigma}+\frac{\mu}{\sigma}+\eta_i\right]>0$$

$$R\left[1+l-\frac{k}{\sigma}+\rho+\frac{y_h}{\sigma}\right]>0 \quad \text{जहाँ } h=1,\ \ldots n$$

$$i=1,\ \ldots m$$

$$\text{तथा } \sigma>0$$

साथ ही, t समाकल पूर्णतः अभिसारी होता है यदि $|h(t)|$ का G-फलन विद्यमान हो और परिणामी समाकल पूर्णतः अभिसारी होता है यदि $|x^l\phi(x)|$ का G-फलन विद्यमान हो। प्रमेय के वक्तब्य में ये प्रतिबन्ध पहले से समाविष्ट हैं अतः (3·2) में समाकलन का प्रतिलोमन न्यायसंगत है। यही सिद्ध करना था।

उपप्रमेय—1: उपर्युक्त प्रमेय में $a_i=0,\ i=1\ldots n-1,\ \beta_j=0,$
$j=1\ldots n-1,\ \rho=-\delta-\mu;\ \eta_m=-\delta+\mu;\ a_m=-\lambda-\mu,$
$l=c;\ k=l;\ \mu=-\eta-r,\ \beta_n=-k-r,\ \gamma_n=-\eta+r$

रखने पर यह जन[6] द्वारा दिये गये निम्नांकित प्रमेय में, समीकरण (2·3), (2·4), (2·5) तथा (1·3) के बल पर, घटित हो जाता है।

यदि $f(s)=W\{x^c\phi(x);\ \delta+\tfrac{1}{2},\ \lambda+\tfrac{1}{2},\ \mu,\ s\}$

तथा $s^l\phi(s^\sigma)=W\{h(x);\ \eta+\tfrac{1}{2},\ k+\tfrac{1}{2},\ r,\ s\}$

तो $$f(s)=s^{l/\sigma-c}\int_0^\infty t^{-1}h(t)H_{3,3}^{2,2}\left[st^{-\sigma}\left|\begin{matrix}(\eta\pm r,\ \sigma),\ (1+c-\delta-\lambda-\frac{l}{\sigma},\ 1)\\ (1+c-\delta\pm\mu-\frac{l}{\sigma},\ 1),\ (\eta+k,\ \sigma)\end{matrix}\right.\right]dt,$$

जो इसमें ऊपर कथित प्रतिस्थापनों के करने पर प्रमेय 2 से प्राप्य प्रतिबन्धों के अन्तर्गत प्राप्त होता है ।

उपप्रमेय—2: प्रमेय—1 में $\sigma=\frac{N}{S}$ रखने तथा s को p द्वारा प्रतिस्थापित करने यह समीकरण (2·3), (2·4), (2·5) तथा (2·6) के बल पर ऐसे रूप में घटित होता है जिसमें माइजर का G-फलन निहित है ।

यदि
$$f\left\{p, \begin{matrix} \alpha_1, \alpha_2 \cdots \alpha_m \\ \eta_1, \eta_2 \cdots \eta_m, \rho \end{matrix}\right\}=G\left\{x^l\phi(x); \begin{matrix} \alpha_1 \cdots \alpha_m \\ \eta_1 \cdots \eta_m, \rho \end{matrix}\right\}$$

तथा
$$p^k\phi\left(p\frac{N}{S}\right)=G\left[h(x), \begin{matrix} \beta_1 \cdots \beta_n \\ \gamma_1 \cdots \gamma_n, \mu \end{matrix}\right]$$

तो
$$f(p)=N.p-l+\frac{KS}{N}-\frac{S}{N}S^{\frac{1}{2}}+l-\frac{KS}{N}+\rho-\sum_1^m \alpha_j-\frac{N}{S}$$
$$\times N^{\frac{1}{2}-\sum_1^n \beta_j+\mu}(2\pi)^{\frac{1}{2}(2-N-S)},$$
$$\times\int_0^\infty G^{(m+1)S, (n+1)N}_{(n+1)N+mS, (m+1)S+N_n}$$
$$\times\left[\left(\frac{N}{t}\right)^N\left(\frac{p}{S}\right)^S \middle| \begin{matrix} \{\triangle(N, 1-\gamma_n)\}, \triangle(N, 1-\mu), \\ \left\{\triangle\left(S, 1+l+\eta_m-\frac{KS}{N}+\frac{S}{N}\right)\right\}, \end{matrix}\right.$$
$$\left.\times\begin{matrix} \left\{\triangle\left(S, \frac{S}{N}+1-\frac{K}{S}+l+\eta_m+\alpha_m\right)\right\} \\ \triangle\left(S, 1+l+\rho-\frac{KS}{N}+\frac{S}{N}\right), \{\triangle(N, 1-\beta_n-\gamma_n)\} \end{matrix}\right] h(t)\,dt$$

जो प्रमेय 1 में $\sigma=\frac{N}{S}$ रखने तथा S को p द्वारा प्रतिस्थापित करने से प्राप्त प्रतिबन्धों में है ।

उपप्रमेय—3: यदि उपप्रमेय 2 में $\alpha_i=0$, $i=1 \ldots m-1$; $\beta_j=0, j=1 \ldots n-1$; $\alpha_m=-\mu-\lambda$; $\eta_m=-\mu-\lambda$, $\rho=-\mu-\lambda$, $\beta_n=-m-k$, $\gamma_n=m-k$, $\mu=-m-k$ रखें तो (1·4) के बल पर सक्सेना [9, p. 404] जैसा प्रमेय प्राप्त होता है ।

4. प्रमेय—2

यदि
$$\phi(s)=G\left[x^{-1/\sigma(\sigma+\nu-\mu)}f(x), \begin{matrix} \beta_1 \cdots \beta_r \\ \gamma_1 \cdots \gamma_r, \delta \end{matrix}\right] \tag{4·1}$$

तथा
$$\psi(s)=G\left[x^\nu f(z^{-\sigma}), \begin{matrix} \alpha_1 \cdots \alpha_k \\ \eta_1 \cdots \eta_k, \rho \end{matrix}\right] \tag{4·2}$$

तो $\phi(s)=s\sigma\int_0^\infty x^{\mu-1}\psi(x)\, H^{r+1,k}_{r+k,r+k+2}\left[sx^\sigma\left|\begin{matrix}\{(-\alpha_k-\eta_k-\mu,\sigma)\},\{(\beta_r+\gamma_r,1)\}\\ \{(\gamma_r,1)\},(\delta,1),\{(-\eta_k-\mu,\sigma)\},(\rho-\mu,\sigma\end{matrix}\right.\right]dx$ (4·3)

यदि $|x^\nu f(x^{-\sigma})|$ का G-फलन विद्यमान हो और निम्नांकित प्रतिबन्धों की तुष्टि होती हो :

$$0<\sigma<1,\ R(s)>0,\ |\arg z|<\tfrac{1}{2}(1-\sigma)\pi$$

$$R(\mu+1+\sigma y_i+\eta_h)>0,\ R(\mu+1+\sigma\gamma_i+\rho)>0$$

$$R(\mu+1+\sigma\delta+\eta_h)>0 \text{ तथा } R(\mu+1+\sigma\delta+\rho)>0$$

$$(i=1\ldots r,\ h=1\ldots k)$$

उपपत्ति : (2·6) तथा (2·6A) से हमें निम्नांकित प्राप्त होता है :

$$s^{-\mu}G^{r+1,0}_{r,r+1}\left[\frac{z}{s^\sigma}\left|\begin{matrix}\{(\beta_r+\gamma_r)\}\\ \{\gamma_r\},\delta\end{matrix}\right.\right]$$

$$=G\left\{x^\mu H^{r+1,k}_{r+k,r+k+2}\left[zx^\sigma\left|\begin{matrix}\{(-\alpha_k-\eta_k-\mu,\sigma)\},\{(\beta_r+\gamma_r,1)\}\\ \{\gamma_r,1\},(\delta,1),\{(\eta_k-\mu,\sigma)\},(\rho-\mu,\sigma)\end{matrix}\right.\right]\begin{matrix}\alpha_1\ldots\alpha_k\\ \eta_1\ldots\eta_k\end{matrix}\right\} \tag{4·4}$$

यदि $0<\sigma<1,\ R(s)>0,\ |\arg z|<\frac{1}{2}(1-\sigma)\pi$

$$R(\mu+1+\sigma\gamma_i+\eta_h)>0,\ R(\mu+1+\sigma\gamma_i+\rho)>0;\qquad i=1\ldots r$$

$$R(\mu+1+\sigma\delta+\eta_h)>0,\ R(\mu+1+\sigma\delta+\rho)>0;\qquad h=1\ldots k.$$

(4·2) तथा (4·4) द्वारा प्रस्तुत युग्मों में G-फलन परिवर्त के हेतु पार्सेवाल-गोल्डस्टाइन प्रमेय का सम्प्रयोग करने पर हमें

$$\int_0^\infty x^{-1}\psi(x)x^\mu H^{r+1,k}_{r+k,r+k+2}\left[zx^\sigma\left|\begin{matrix}\{(-\alpha_k-\eta_k-\mu,\sigma)\},\{\beta_r+\gamma_r,1)\}\\ \{\gamma_r,1)\},(\delta,1),\{(-\eta_k-\mu,\sigma)\},(\rho-\mu,\sigma)\end{matrix}\right.\right]dx$$

$$=\int_0^\infty x^{-1}x^\nu f(x^{-\sigma})x^{-\mu}G^{r+1,0}_{r,r+1}\left[\frac{z}{x^\sigma}\left|\begin{matrix}\{(\beta_r+\gamma_r)\}\\ \{\gamma_r\};\delta\end{matrix}\right.\right]dx. \tag{4·5}$$

प्राप्त होगा।

(4·5) में z के स्थान पर s रखने पर थोड़े सरलीकरण के बाद प्रमेय प्राप्त होता है ।

अब G-फलन परिवर्त में गोल्डस्टाइन प्रमेय के सम्प्रयोग को न्यायोचित ठहराना भर शेष रहता है। यह सम्प्रयोग न्यायसंगत है यदि $|x^\nu f(x^{-\sigma})|$ का G-फलन परिवर्त विद्यमान हो, (4·4) में कथित प्रतिबन्ध न्यायोचित हों और (4·5) का कोई एक समाकल पूर्णतः अभिसारी हो ।

प्रमेय में ये समस्त प्रतिवन्ध सम्मिलत होने के कारण उपपत्ति पूर्ण हुई ।

उपप्रमेय—1: यदि हम उपर्युक्त प्रमेय में $\beta_i=0,\ i=1\ldots r-1,$

$$a_j=0,\ j=1\ldots k-1,\ \ \mu=\frac{\sigma}{2}+\sigma\eta+\sigma l;\ \ r=1,\ \delta=-\eta-r,\ \ \gamma_r=-\eta+r,$$

$$\beta_r=-k-r,\ \ \nu=-\sigma\left(\tfrac{1}{2}-\eta\right),\ \ k=1,\ \alpha_k=-\mu-\lambda,\ \ \eta_k=-\delta+\mu.$$

$\rho=-\delta-\mu$ रखें तो हमें (1·3) के बल पर जैन [7, समीकरण (4·9·1) पृ० 136)] द्वारा प्राप्त अन्य परिणाम मिलेगा।

उपप्रमेय—2: $\sigma=\frac{N}{S}$ रखने पर तथा प्रमेय—2 में S को p द्वारा प्रतिस्थापित करने पर (2·5) तथा (2·6) के बल पर निम्नांकित रूप प्राप्त होगा :

यदि
$$\phi=G\left[x^{-S/N(\nu-\mu+N/S)}f(x);\ \begin{matrix}\beta_1\ldots\beta_r\\ \gamma_1\ldots\gamma_r,\ \delta\end{matrix}\right]$$

तथा
$$\psi(p)=G\left[x^{\nu}f(x^{-N/S});\ \begin{matrix}\alpha_1\ldots\alpha_k\\ \eta_1\ldots\eta_k,\ \rho\end{matrix}\right]$$

तो
$$\phi(p)=p(2\pi)^{N-S/z}\,N^{\frac{1}{2}+\rho-\mu+\sum_1^k\alpha_i}\,S^{\delta-\frac{1}{2}-\sum_1^r\beta_j}.$$

$$\times\int_0^\infty\psi(x)x^{\mu-1}\,G^{S(r+1),\,Nk}_{Nk+Sr,\,S(r+1)+N(k+1)}$$

$$\left[p^S S^{-S}N^{-N}x^N\left|\begin{matrix}\{\triangle(N,\,-\alpha_k-\eta_k-\mu)\},\ \triangle(S,\,\beta_r+\gamma_r)\\ \{\triangle(S,\,\gamma_r)\},\ \triangle(S,\,\delta),\ \{\triangle(N,\,-\eta_k-\mu)\},\ \triangle(N,\,\rho-\mu)\end{matrix}\right.\right]dx \tag{4·6}$$

(4·6) की वैधता के प्रतिबन्ध वे ही हैं जो प्रमेय 2 में $\sigma=\frac{N}{S}$ तथा S के स्थान पर p रखने से प्राप्त होते हैं।

उपप्रमेय 3: उप्रमेय 2 में $\beta_j=0,\ j=1,2\ldots r;\ \alpha_i=0,\ i=1\ldots k;\ \delta=0,\ \rho=0$ रखने पर यह लैपलास परिवर्त [4, p. 140] सम्बन्धी एक महत्वपूर्ण प्रमेय में घटित होता है।

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखक उदार पथ-प्रदर्शन के लिये डा० के० सी० गुप्ता का आभारी है।

निर्देश

1. मिसे, बी० एम०। **विक्रम यूनि० जर्नल**, 1959, **III** (3), 57
2. वही। **प्रोसी० नेश० एके० साइंस (इंडिया)**, 1962, **32A**, 349-54.

3. वही । **प्रोसी० नेश० एके० साइंस (इंडिया)**, 1962, **32A**, 389-404.

4. गुप्ता, एच० सी० । **प्रोसी० नेश० इंस्टी० साइंस, इंडिया** 1948 , 140.

5. गुप्ता, के० सी० तथा जैन, यू० सी० । **प्रोसी० नेश० एके० साइंस, (इंडिया), (प्रकाशनाधीन)**

6. जैन, यू० सी० । **वही, (प्रकाशनाधीन)**

7. वही । **डी० फिल० शोध प्रबन्ध, उदयपुर विश्वविद्यालय,** 1967

8. मैनरा, वी० पी० । **बुले० कलकत्ता मैथ० सोसा०**, 1961, **53**, 24.

9. सक्सेना, आर० के० । **प्रोसी० नेश० इंस्टी० साइंस इंडिया**, 1960, **26**, 404.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14, No. 1, January 1971, Pages 39-43

पतली प्रत्यास्थ पट्टिकाओं के वृत्ताकार शिखरों में अवमन्दित कम्पन

के० डी० शर्मा

गणित विभाग, राजकीय लोहिया कालेज, चुरू (राजस्थान)

[प्राप्त--मार्च 19, 1970]

सारांश

प्रस्तुत शोधपत्र में एक ऐसी पतली पट्टी के वृत्ताकार शिखर में, जो प्रत्यास्थ आधार भूमि पर आधृत है, अनुप्रस्थ सममित अवमंदित कम्पनों का अध्ययन किया गया है।

Abstract

Damped vibrations in circular crowns of thin elastic plates. *By* K. D. Sharma, Department of Mathematics, Govt. Lohia College, Churu.

The transverse symmetrical damped vibrations in a circular crown of a thin plate, resulting on an elastic ground have been studied.

1. विषय प्रवेश : मार्शी तथा डियाज[2] ने श्यान अवमंदन से रहित पतली पट्टिकाओं के शिखरों में लघु अनुप्रस्थ प्रत्यास्थ कम्पनों पर विचार किया है। इसमें एक ऐसी पतली पट्टी के वृत्ताकार शिखर में, जो प्रत्यास्थ आधार भूमि पर आधृत है, अनुप्रस्थ सममित अवमंदित कम्पनों का अध्ययन किया है। लघु अनुप्रस्थ कम्पनों के उत्पन्न होने का कारण अनुप्रस्थ भारण $z(r, t)$ है। यह कल्पना की गई है की पट्टिका के पदार्थ का घनत्व स्थिर है। अपरूपण के कारण विचलन के प्रभाव को नगण्य मानते हुए, सममित कम्पनों का विस्थापन निम्नलिखित आंशित कलन समीकरण की तुष्टि करता है।

$$D\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)^2 u+2\rho h\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}+C\frac{\partial u}{\partial t}+Ku=Z(r, t) \tag{1·1}$$

$$b\leqslant r\leqslant a, \quad -h\leqslant z\leqslant h$$

जहाँ

$D =$ पट्टिका की प्रत्यास्थ दृढ़ता है

$2h =$ पट्टिका की मोटाई

$\rho =$ पट्टिका के पदार्थ का घनत्व

$C =$ आधारभूमि का अवमन्दन गुणांक

$K =$ आधार भूमि की कठोरता

आरम्भिक प्रतिबन्ध :

$$u(r, t)|_{t=0}=P(r) \tag{1·2}$$

$$\left.\frac{\partial u}{\partial t}\right|_{t=0}\phi=(r) \tag{1·3}$$

सीमा प्रतिबन्ध :

$$\left[\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial r}\right]_{r=a}=\phi(a, t) \tag{1·4}$$

$$\left[\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial r}\right]_{r=b}=\psi(b, t) \tag{1·5}$$

$$u(r, t)|_{r=a}=F(a, t) \tag{1·6}$$

$$u(r, t)_{r=b}=\theta(b, t) \tag{1·7}$$

2. (1·1) समीकरण का हल

(b, a) अन्तराल में सान्त हैंकेल परिवर्त [3] को

$$\bar{u}=\bar{f}_H(\xi_i)=\int_b^a rf(r)[J_\mu(r\xi_i)G_\mu(a\xi_i)-J_\mu(a\xi_i)G_\mu(r\xi_i)]dr \tag{2·1}$$

के रूप में लिखा जाता है जहाँ ε_i अबीजी समीकरण का घात है

$$J_\mu(b\xi_i)G_\mu(a\xi_i)-J_\mu(a\xi_i)G_\mu(b\xi_i)=0 \tag{2·2}$$

इसकी प्रतीप श्रृंखला को निम्न प्रकार से लिखेंगे :

$$u=f(r)=\sum_i \frac{2\xi_i^2 J^2\mu(b\xi_i)\bar{f}_H(\xi_i)}{J_\mu^2(a\xi_i)-J_\mu^2(b\xi_i)}\times[J\mu(r\xi_i)G_\mu(a\xi_i)-J_\mu(a\xi_i)G_\mu(r\xi_i)] \tag{2·3}$$

परिवर्त की क्रियात्मक विशेषता को निम्न प्रकार लिखेंगे :

$$\begin{aligned}H_\mu\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\mu^2}{r^2}\right)f(r)\right]=\frac{J\mu(a\xi_i)}{J_\mu(b\xi_i)}&\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\mu^2}{r^2}\right)f(r)\right]_{r=b}\\ &-\xi_i^2\left[\frac{J\mu(a\xi_i)}{J\mu(b\xi_i)}f(b)-f(a)\right]\\ &-\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\mu^2}{r^2}\right)f(r)\right]_{r=a}+\xi_i^4\bar{f}(\xi_i)\end{aligned} \tag{2·4}$$

$\mu=0$ रखने पर तथा (1·1) में (2·1) परिवर्त को प्रयुक्त करने तथा (1·4), (1·5), (1·6), (1·7) और (2·4) का उपयोग करने पर

$$\frac{d^2\bar{u}}{dt^2}+\frac{C}{2\rho h}\frac{d\bar{u}}{dt}+\frac{Db^2\xi_i^4+k}{2\rho h}\bar{u}=\bar{z}(\xi_i, t)-\lambda(t) \tag{2·5}$$

जहाँ

$$\lambda(t)=-\frac{D}{2\rho h}\left[\frac{\mathcal{J}_0(a\xi_i)}{\mathcal{J}(b\xi_i)}\psi(b, t)-\phi(a, t)-\xi_i^2\left\{\frac{\mathcal{J}_0(a\xi_i)}{\mathcal{J}_0(b\xi_i)}\theta(b, t)-F(a, t)\right\}\right] \tag{2·6}$$

तथा

$$\bar{z}(\xi_i, t)=\int_b^a rz(r, t)[\mathcal{J}_\mu(r\xi_i)G_\mu(a\xi_i)-\mathcal{J}_\mu(a\xi_i)G_\mu(r\xi_i)]dr \tag{2·7}$$

(2·5) में लैपलास परिवर्त तथा संवलन प्रमेय [1] का प्रयोग करने पर $\bar{\mu}$ का हल निम्न रूप में प्राप्त होगा :

$$\bar{\mu}(\xi_i, t)=\frac{4\rho h}{w}\left[\int_0^t e^{-(C/4\rho h)\uparrow}\sin\left(\frac{w}{4\rho h}\uparrow\right)\lambda(t-\uparrow)d\uparrow\right.$$
$$\left.+\frac{w}{4\rho h}\bar{P}(\xi_i)e^{-(C/4\rho h)t}\cos\left(\frac{w}{4\rho h}t\right)+\left\{\bar{\theta}(\xi_i)-\frac{C}{4\rho h}\bar{P}(\xi_i)\right\}e^{-(C/4\rho h)t}\sin\left(\frac{w}{4\rho h}t\right)\right] \tag{2·8}$$

जहाँ

$$w^2=\frac{8\rho h(Db^2\xi_i^4+k)-C^2}{16\rho^2h^2} \tag{2·9}$$

समीकरण (2·3) में समीकरण (2·8) रखने पर, विस्थापन $u(r, t)$ को

$$u(r, t)=8h\rho\Sigma\frac{\xi_i^2\mathcal{J}_0^2(b\xi_i)}{w(\mathcal{J}_0^2(a\xi_i)-\mathcal{J}_0^2(b\xi_i))}\left[\mathcal{J}_0(\xi_i r)\ G_0(a\xi_i)-\mathcal{J}_0(a\xi_i)\ G_0(\xi_i r)\right]$$
$$\left[\int_0^t\left\{\lambda(t-\uparrow)+\bar{z}(\xi_i, t-\uparrow)\right\}\times e^{-\frac{C}{4\rho h}\uparrow}\sin\left(\frac{w}{4\rho h}\uparrow\right)d\uparrow+\frac{w}{4\rho h}\bar{P}(\xi_i)e^{-(C/4\rho h)t}\right.$$
$$\left.\times\cos\left(\frac{w}{4\rho h}t\right)+\left(\bar{\theta}(\xi_i)-\frac{C}{4\rho h}\bar{P}(\xi_i)\right)\times e^{-\frac{C}{4\rho h}t}\sin\left(\frac{w}{4\rho h}t\right)\right]$$

द्वारा दिया जावेगा।

3. विशिष्ट दशायें

दशा-1 : यदि $z(r,t)=0$, तो हमें मुक्त सममितीय कम्पनों के लिये विस्थापन प्राप्त होगा। माना कि कम्पनों की उत्पत्ति प्रारम्भिक दशाओं

$u(r, t)|_{t=0}=P(r)=A_0r^2$ तथा $\left.\frac{\partial u}{\partial t}\right|_{t=0}=\theta(r)=0$. से होती है। यह भी माना कि $\phi(a, t)$
$=\psi(b, t)=F(a, t)=\theta(b, t)=0$

तो $\bar{P}((\xi_i)=A_0\int_b^a r^3[J_0(r\xi_i)\ G_0(a\xi_i)-J_0(a\xi_i)\ G_0(\xi_i r)]dr$

$$=A_0\ G_0(a\xi_i)\Big[\frac{a^3}{\xi_i}J_1(\xi_i a)-\frac{b^3}{\xi_i}J_1(b\xi_i)-\frac{2a^2}{\xi_i^2}J_2(\xi_i)+\frac{2b^2}{\xi_i^2}J_2(b\xi_{ia})\Big]$$
$$-A_0\ J_0(\xi_i a)\left[\frac{a^3}{\xi_i}G_1(\xi_i a)-\frac{b^3}{\xi_i}G_1(b\xi_i)-\frac{2a^2}{\xi_i^2}\times G_2(\xi_i a)+\frac{2b^2}{\xi_i^2}G_2(b\xi_1)\right] \quad (3\cdot1)$$

(2·10) में $z(r, t)=\lambda(t)=0$ रखने पर पतली वृत्ताकार पट्टिका के शिखर में मुक्त सममितीय कम्पनों के लिये निम्न प्रकार का विस्थापन प्राप्त होगा :

$$u(r, t)=\Sigma\frac{-2\xi_i^2\ J_0(b\xi_i)\times\bar{P}(\xi_i)}{w(J_0^2(a\xi_i)-J_0^2(b\xi_i))}\times[J_0(r\xi_i)\ G_0(a\xi_i)-J_0(a\xi_i)\times G_0(\xi_i r)]$$
$$\left[w\ e^{-(C/4\rho h)t}\cos\left(\frac{w}{4\rho h}t\right)-C\ e^{-(C/4\rho h)t}\sin\left(\frac{w}{4\rho h}t\right)\right] \quad (3\cdot2)$$

जहाँ $\bar{P}(\xi_i)$ को (3·1) द्वारा ग्रंकित करते हैं।

दशा-2 : माना कि ग्रनुप्रस्थ भारण फलन $z(r, t)$ को ग्रवकाश तथा समय ग्राश्रित फलनों के गुणनफल के रूप में विभाजित कर दिया गया है ग्रतः हम

$$z(r, t)=f(r)\ \delta(t)$$

लिखेंगे जहाँ $\delta(t)$ डिरैक का डेल्टा फलन है। हम यह भी कल्पना करते हैं कि $\phi(a, t)=\psi(b, t)=F(a, t)=\theta(b, t)=a$ ग्रत : $\lambda(t)=0$ रखने पर तथा (2·5) में $\bar{z}(\xi_i, t)$ को $\bar{f}(\xi_i)\ \delta(t)$ द्वारा प्रतिस्थापित करने पर

$$\frac{d^2\bar{u}}{dt^2}+\frac{C}{2\rho h}\frac{d\bar{u}}{dt}+\frac{Db^2\ \xi_i^4+k}{2\rho h}\bar{u}=\bar{f}(\xi_i)\ \delta(t) \quad (3\cdot3)$$

जहाँ $\bar{f}(\xi_i)$ को समीकरण (2·1) द्वारा ग्रंकित करते हैं, (3·3) को $\bar{u}$ के लिये लैपलास परिवर्त [1] द्वारा हल करने पर तथा प्रतीप श्रेणी (2·3) में $\bar{u}(\xi_i, t)$ का मान रखने पर विस्थापन $\mu(r, t)$ को

$$u(r, t)=\sum_i\sqrt{\frac{\rho h}{2(Db^2\ \xi_i^4+k)}}\ \bar{f}(\xi_i)\ e^{-(C/4\rho h)t}$$
$$\times\frac{\xi_i^2\ J_0^2(b\xi_i)}{(J_0^2(a\xi_i)-J_0^2(b\xi_i))}\times[J_0(\xi_i r)\ G_0(a\xi_i)-J_0(a\xi_i)\ G_0(r\xi_i)]$$
$$\times\sin\{(\sqrt{8\rho h(Db^2\xi_i^4+k)-C^2})\ t/4\rho h\}$$ के रूप में प्राप्त करते हैं। (3·4)

दशा-3 : (2·10) में $\phi(a, t)=\psi(b, t)=F(a, t)=\theta(b, t)=P(r)=\theta(r)=0$ रखने पर हमें पतली पट्टिका के शिखर पर विस्थापन प्राप्त होगा जब पट्टिका के दोनों सिरे मुक्त रूप से जड़े हों, जैसा कि मार्शी तथा डियाज ने[2] विवेचना की है।

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखक प्रो० सी० बी० राठी, अध्यक्ष, गणित विभाग, मोतीलाल रीजनल इंजीनियरिंग कालेज, जयपुर का उदार पथ-प्रदर्शन हेतु आभारी है।

निर्देश

1. एर्डेल्यी, इत्यादि। Tables of Integral Transform. भाग I, 1954, मैकग्राहिल बुक कम्पनी, न्यूयार्क।
2. मार्शी, ई० तथा डियाज, ई० एम०। Atti della Accademia delle Scienz di Torino, 1966-67, 121.
3. स्नेडान, आई० एन०। Fourier Trasnform. 1951, मैकग्राहिल बुक कम्पनी, न्यूयार्क।

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14, No. 1, January 1971, Pages 45-48

कतिपय मध्य प्रदेश मिट्टियों में अविनिमेय पोटैशियम के निर्धारण हेतु कई विधियों की तुलना

एस० बी० दुबे तथा टी० ए० सिंह *
जे० एन० कृषि विश्वविद्यालय, जबलपुर

[प्राप्त—अप्रैल 13, 1970]

सारांश

जबलपुर (म० प्र०) की छह मिट्टियों में अविनिमेय पोटैशियम को निष्कर्षित करने के लिये पाँच भिन्न-भिन्न विधियों का व्यवहार किया गया। यह देखा गया कि सिल्टमय मृत्तिका दुमट मिट्टियों में मृत्तिका दुमट मिट्टियों की अपेक्षा अधिक अविनिमेय पोटैशियम रहता है।

Abstract

A comparison of several methods for assessing non-extractable potassium in some M. P. soils. *By* S. B. Dubey and T. A. Singh, J. N. Krishi Vishwa Vidyalaya, Jabalpur.

Five different methods were used to assess their ability to extract non-exchangeable potassium from six Jabalpur (M. P.) soils. In general, silty clay loam soils contained higher amounts of non-exchangeable potassium as compared to clay loam soils.

मिट्टी में से पौदों को पोटैशियम प्रदान करने के लिये जल विलेय, विनिमेय तथा अविनिमेय पोटैशियम के महत्व एवं उनके पारस्परिक सम्बन्ध भलीभाँति ज्ञात हैं। अविनिमेय पोटैशियम ज्ञात करने के लिये कई विधियाँ व्यवहृत की जाती हैं। प्रस्तुत अध्ययन में जबलपुर की छह मिट्टियों में से अविनिमेय पोटैशियम निष्कर्षित करने में विभिन्न विधियों की शक्तियों की तुलना की गई है।

प्रयोगात्मक

मिट्टी के छह सतही नमूने जबलपुर की चार तहसीलों से एकत्र किये गये। उन्हें हवा में सुखाकर 2 मिमी० चलनी से छान लिया गया। इन मिट्टियों के कतिपय भौतिक एवं रासायनिक गुण सारणी-1 में अंकित हैं।

* वर्तमान पता: उत्तर प्रदेश कृषि विश्वविद्यालय, पन्तनगर, नैनीताल

सारणी—1: प्रयुक्त मिट्टियों (0—15 सेमी०) के भौतिक तथा रासायनिक गुण

मिट्टियाँ	गठनात्मक समूह	स्थिति	पी-एच	कार्बनिक पदार्थ %	विनिमेय धनायन $m\,e$/100 ग्रा या शुद्ध मिट्टी				धनायन विनिमय क्षमता C.E.C.
					K	Ca	Mg	Na	
स्थानीय	सिल्टमय मृत्तिका दुमट	कृषि वि० वि० फार्म जबलपुर	6·2	1·09	0·36	23·6	11·41	0·56	36·4
पाटन	,, ,, ,,	पाटन तहसील, (जबलपुर)	7·4	1·09	0·40	31·8	6·88	0·72	39·4
सिहोरा	,, ,, ,,	सिहोरा, (जबलपुर)	7·1	0·68	0·45	14·8	1·60	0·40	16·39
सोहागी	मृत्तिका दुमट	कृषि वि०वि० फार्म	6·3	0 68	0·23	4·0	3·44	0·56	8·9
खेरी	दुमट	,,	6·7	0·78	0·26	8·0	4·02	0·48	14·5
कटनी	दुमट	कटनी, (जबलपुर)	7·0	0·62	0·26	6·4	0·98	0 44	10·8

सारणी 2: विभिन्न निष्कर्षकों द्वारा अविनिमेय पोटैशियम की विमुक्ति

मिट्टी	अविनिमेय पोटैशियम*					
	सांद्र H_2SO_4	1*N* HNO_3	1*N* HCl	1*N* NaOAC	NaTPB	माध्य
स्थानीय	0·95	0·92	0·92	1·01	0·98	0·956
पाटन	1·00	1·02	1·02	1·10	1·09	1·046
सिहोरा	1·12	1·12	1·10	1·10	1·08	1·104
सोहागी	0·38	0·39	0·39	0·39	0·38	0·384
खेरी	0·49	0·51	0·51	0·51	0·51	0·506
कटनी	0·59	0·61	0·62	0·62	0·62	0·612

*निष्कर्षणीय अमोनियम ऐसीटेट से निष्कर्षणीय

अविनिमेय पोटैशियम ज्ञात करने के लिये निम्नांकित पाँच विधियाँ प्रयुक्त की गई

1. $1N$ HNO_3 के साथ 10 मिनट तक मिट्टी को उबलते रहने देकर (वुड तथा डेटर्क[1])
2. $1N$ HCl के साथ 10 मिनट तक उबलते रहने देकर (आयर्स[2])
3. उबलते H_2SO_4 के साथ निष्कर्षण (हंटर और प्रैट[3])
4. $1N$ NaOAC के साथ निष्कर्षण
5. सोडियम टेट्राफेनिल बोरन (NaTPB) के साथ निष्कर्षण (स्काट और वेल्च[4])

विनिमेय पोटैशियम को शालेनबर्गर तथा सिमन[5] की अमोनियम ऐसीटेट निष्कर्षण विधि से ज्ञात किया गया।

विवेचना

सारिणी 2 में निष्कर्षित अविनिमेय पोटैशियम के मान अंकित हैं। अविनिमेय पोटैशियम वह मात्रा है जो किसी निष्कर्षक के द्वारा निकाले गये पोटैशियम में से अमोनियम ऐसीटेट द्वारा निष्कर्षित मात्रा को घटा कर प्राप्त किया जाता है। यह देखा जाता है कि विभिन्न विधियों से प्राप्त अविनिमेय पोटैशियम के मान बहुत भिन्न नहीं हैं। सबसे अधिक अविनिमेय पोटैशियम सिहोरा मिट्टी में था (1·104 *m.e*/100 ग्रा०) और सबसे कम सोहागी मिट्टी में (0·384 *m.e*/100 ग्रा०) राजस्थान की मिट्टियों के लिये ये ही मान 0·6-5 (धावन[6] इत्यादि) राँची की मिट्टियों में 1·23-1·65 (मंडल तथा सिनहा[7]) और पंजाब की मिट्टियों के लिये 1·8-4·1 *m.e*/100 ग्रा० (ग्रेवाल तथा काँवर[8]) पाये गये हैं। जबलपुर की मिट्टियों में अविनिमेय पोटैशियम की न्यून मात्रा उनमें प्राप्य पोटैशियम स्थिरीकारक मृत्तिका खनिजों की अल्प मात्रा (विशेषतया इलाइट) के कारण हो सकती है। सामान्य रूप से यह कहा जा सकता है कि जबलपुर की सिल्टमय मृत्तिका दुमटों में मृत्तिका दुमटों की अपेक्षा अधिक अविनिमेय पोटैशियम पाया जाता है।

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखकद्वय डा० डी० पी० मोतीरमानी, निदेशक, कृषि विश्वविद्यालय, जबलपुर के आभारी हैं जिन्होंने आवश्यक सुविधायें प्रदान कीं।

निर्देश

1. वुड, एल० के० तथा डेटर्क, ई० सी०। **सायल साइं० सोसा० अमे० प्रोसी०**, 1940, **5**, 152-61
2. आयर्स, ए० एस०। **यूनि० हवाई० ऐग्रि० एक्सपे० स्टेशन, टेक० बुले०**, **9**, 1949,
3. हंटर, ए० एच० तथा प्रैट, पी० एफ०। **सायल साइं० सोसा० अमे० प्रोसी०**, 1957, **21**, 595-98
4. स्काट, ए० डी०, तथा वेल्च, एल० एफ०। **वही**, 1961, **25**, 128-32

5. शालेनबर्गर, सी० जे० तथा सिमन, आर० एच०। **सॉयल साइं०**, 1945, **59**, 13-24

6. धावन, एम० एस०, पारीक, बी० एल० तथा माथुर सी० एम०। **जर्न० इण्डि० सोसा० सॉयल साइं०**, 1968, **16**, 55-60

7. मंडल, एस० सी० तथा सिन्हा, एम० के०। **वही**, 1968, **16**, 37-40

8. ग्रेवाल, जे० एस० तथा काँवर, जे० एस०। **वही**, 1966, **14**, 63-67

विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका

भाग 14 | अप्रैल 1971 | संख्या 2

विषय-सूची

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14, No. 2, April 1971, Pages 49-54

ठोसों के पृष्ठ तनाव 2
कार्बनिक ठोसों के पृष्ठ तनाव

कि० चं० जैन, श्री० श्री० सोलंकी एवं वि० रा० शास्त्री
रसायन विभाग, विक्रम विश्वविद्यालय, उज्जैन

[प्राप्त—अक्टूबर 10, 1970]

सारांश

प्रथम भाग में प्रस्तुत समीकरण के आधार पर कई कार्बनिक ठोसों के पृष्ठ तनावों का मूल्यांकन किया गया है। कार्बनिक ठोसों के पृष्ठ तनाव अकार्बनिक लवणों के एवं धातुओं के पृष्ठ तनावों से बहुलांशों से न्यून होते हैं। ताप के ह्रास के संगत पृष्ठ तनाव में वृद्धि होती है।

Abstract

Surface tensions of solids. Part II-Surface tensions of organic solids. *By* K. C. Jain, S. S. Solanki and V. R. Shastry, Sahool of Studies in Chemistry, Vikram University, Ujjain.

Equation put forth in part one of this series has been used to calculate surface tensions of many organic solids. Surface tensions of organic solids are found to be quite low compared to those of inorganic solids and metals. It is shown that surface tension should increase with decreasing temperature.

इसके पूर्व के शोध प्रपत्र में हमने[1] यह दर्शाया था कि ठोसों पृष्ठ के तनाव ज्ञात करने के लिये सुगडेन का पैराकोर समीकरण[2] उचित रूप में प्रवर्धित कर निम्नलिखित रूप में प्रस्तुत किया जा सकता है :

$$\gamma_s = \left(\frac{P \times ds}{M}\right)^4 \qquad (1)$$

जहाँ γ_s ताप t° पर ठोस अवस्था में पदार्थ का पृष्ठ तनाव है; P, पैराकोर है, ds ताप t° पर पदार्थ का घनत्व है तथा M अणुभार है। समीकरण (1) का उपयोग कर किसी भी ठोस का पृष्ठ तनाव, उस ताप t° पर ज्ञात किया जा सकता है, जिस पर कि उस पदार्थ का घनत्व ज्ञात किया गया है।

प्रयोगात्मक

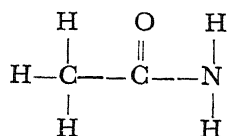
किसी ठोस पदार्थ के पृष्ठ तनाव γ_s की गणना, P, ds तथा M के मान, समीकरण[1] में रख कर की जा सकती है। अनुप्रयोग विधि के सम्बन्ध में विस्तृत विवेचन दिया जा चुका है एवं सोडियम क्लोराइड का उदाहरण लेकर अकार्बनिक पदार्थों के हेतु स्पष्टीकरण भी दिया जा चुका है।

इस लेख में ऐसेट-ऐमाइड के उदाहरण द्वारा कार्बनिक पदार्थों के हेतु अनुप्रयोग विधि प्रस्तुत की जा रही है। ऐसेटऐमाइड के ज्ञात अणु संरचना सूत्र तथा सुगडेन के पैराकोर स्थिरांकों के ज्ञान का उपयोग करके ऐसेटऐमाइड का पैराकोर ज्ञात किया जा सकता है।

ऐसेटऐमाइड के पैराकोर के मूल्यांकन हेतु आवश्यक पैराकोर स्थिरांकों[2] के मान निम्नलिखित हैं :—

कार्बन, 4·8; हाइड्रोजन, 17·1; ऑक्सीजन, 20·0; नाइट्रोजन, 12·5; द्विबंध 23·2.

ऐसेटऐमाइड की अणु संरचना निम्नालिखित है,

```
    H     O     H
    |     ||    |
H—C———C———N
    |           |
    H           H
```

अतः ऐसेटऐमाइड की अणु संरचना सूत्र के आधार पर सुगडन के उपर्युक्त पैराकोर स्थिरांकों का उपयोग करके ऐसेटऐमाइड के पैराकोर का मूल्यांकन निम्न प्रकारसे किया जा सकता है :

दो कार्बन,	$4{\cdot}8 \times 2 = 9{\cdot}6$
पाँच हाइड्रोजन,	$17{\cdot}1 \times 5 = 85{\cdot}5$
एक ऑक्सीजन,	$20{\cdot}0 \times 1 = 20{\cdot}0$
एक नाइट्रोजन,	$12{\cdot}5 \times 1 = 12{\cdot}5$
एक द्विबंध	$23{\cdot}2 \times 1 = 23{\cdot}2$
	योग $= 150{\cdot}8$ पैराकोर

क्योंकि ऐसेटऐमाइड का अणुभार[4] 59·07 है एवं 20° पर ठोस ऐसेटऐमाइड का घनत्व 1·15 ग्राम/मिलि० है,[4] तथा सुगडेन के पैराकोर तुल्यांक के आधार पर ऐसेटऐमाइड का पैराकोर 150·8 है, अतः इन प्राचलों का मान समीकरण (1) में रखने पर ठोस ऐसेटऐमाइड का पृष्ठ तनाव (20° से० पर)

$$\gamma_S = \left(\frac{150{\cdot}8 \times 1{\cdot}15}{59{\cdot}07}\right)^4 = 74{\cdot}27 \text{ डाइन/सेंमी० प्राप्त होता है।}$$

विवेचना

प्रस्तुत शोध प्रपत्र में सारिणी 1 में कार्बनिक यौगिकों की ठोस अवस्था के पृष्ठ तनाव के मान दिये गये हैं। पैराकोर की गणना सुगडेन के पैराकोर तुल्यांकों[2-3] का उपयोग करके की गई है, अणुभार तथा घनत्व संदर्भ[4] से लिये गये हैं।

सारिणी 1

कार्बनिक ठोस पदार्थों के पृष्ठ तनाव

क्र० सं	कार्बनिक यौगिक	अणु सूत्र	अणु भार	गलनांक सें०	घनत्व ग्राम प्रति मिलि०	पैरा-कोर	पृष्ठ तनाव डाइन प्रति सेमी० या अर्ग प्रति सेमी०^2
1	ऐसेट-ऐमाइड	CH_3CONH_2	59·07	82·3	1·1500	150·8	74·27
2	ऐसेट ऐनिलाइड	$CH_3CONHC_6H_5$	135·16	115·0	1·2105	323·7	20·66
3	ब्रोमो ऐसीटिक अम्ल	$BrCH_2COOH$	138·96	50·0	1·9335	191·1	51·05
4	α-क्लोरो ऐसीटिक अम्ल	$ClCH_2COOH$	94·50	63·0	1·4297	178·3	52·9
5	α-क्लोरो ऐसीटिक अम्ल	$ClCH_2COOH$	94·50	63·0	1·4043	178·3	48·89
6	ऐन्थ्राक्विनोन	$C_{14}H_8O_2$	208·20	286·0	1·4380	424·7	74·06
7	ऐन्थ्रानिलिक अम्ल	$C_6H_4NH_2COOH$	137·13	146·0	1·4120	304·7	97·01
8	सैलिसिलिक अम्ल	$C_6H_4(OH)COOH$	138·12	159·0	1·4430	295·1	90·38
9	बेंन्ज़ॉइन	$C_{14}H_{12}O_2$	212·25	137·0	1·3100	487·0	81·74
10	बेंज़ोक्विनोंन	$C_{13}H_{10}O$	182·21	48·1	1·1460	428·0	62·48
11	क्रोटनिक अम्ल	$C_4H_6O_2$	86·09	71·6	1·0180	208·2	36·71
12	कैफीन	$C_{10}H_{12}N_4O_2$	194·19	237·0	1·2300	407·8	43·81
13	कैम्फर	$C_{10}H_{16}O$	152·23	176·0	0··9900	370·9	33·66
14	सिट्रिक अम्ल	$C_6H_8O_7$	192·12	153·0	1·5420	375·2	82·26
15	फ्यूमेरिक अम्ल	$C_4H_4O_4$	116·07	286·0	1·6350	237·2	124·9
16	ग्लूटेमिक अम्ल	$C_5H_9O_4N$	147·73	206·0	1·5380	316·8	120·8

सारिणी—2

अकार्बनिक तथा कार्बनिक ठोसों के पृष्ठ तनावों के तुलनात्मक एवं उदाहरणात्मक मान

क्रमांक	अकार्बनिक लवण एवं धातुएँ		कार्बनिक पदार्थ	
	लवण या धातु का नाम	पृष्ठ तनाव डाइन से० मी०$^{-1}$ या अर्ग से० मी०$^{-2}$	यौगिक का नाम	पृष्ठ तनाव डाइन प्रति सेमी० या अर्ग प्रति सेमी०^{2}
1	लीथियम क्लोराइड	424·6	ऐसेट ऐमाइड	74·27
2	सोडियम क्लोराइड	457·3	ब्रोमो ऐसीटिक अम्ल	51·05
3	पोटैशियम फ्लोराइड	468·6	बेन्जोक्विनोन	52·48
4	सीज़ियम क्लोराइड	399·2	क्रोटनिक अम्ल	36·71
5	लेड क्लोराइड	299·7	सिट्रिक अम्ल	82·26
6	ऐलुमिनियम	922·1	फ्यूमेरिक अम्ल	124·9
7	टिन	804·6	बैन्जॉइन	81·74
8	सीसा	709.9	ऐन्थ्राक्विनोन	74·06

सारिणी 2 में अकार्बनिक लवणों (एवं धातुओं) की ठोस अवस्था के हेतु पृष्ठ तनावों के मान, इस शोध प्रपत्र शृंखला के के भाग[1] की सारिणी 1 तथा सारिणी 2 से लिये गये हैं तथा कार्बनिक ठोस पदार्थों के पृष्ठ तनाव से उदाहरणात्मक मान प्रस्तुत प्रपत्र की सारिणी 1 से लिये गये हैं। सारिणी 2 से यह स्पष्ट है कि कार्बनिक पदार्थों की ठोस अवस्था के पृष्ठ तनावों के मान से तुलनात्मक दृष्टि-कोण से सामान्यतः काफी कम होते हैं। कार्बनिक ठोस पदार्थों से पृष्ठ तनावों के न्यून मानों को इन यौगिकों के अणुओं की अनूआयनिक या सहसंयोजक प्रकृति के आधार पर समझा सकते हैं। कार्बनिक यौगिकों में सहसंयोजक बंध होने के कारण यौगिकों के पृष्ठ तल में निकटवर्ती परमाणुओं एवं अणुओं के मध्य पार्श्वीय बल अशक्त होते हैं। इन्हीं अशक्त पृष्ठीय बलों के कारण न्यून पृष्ठ तनाव प्राप्त होते होंगे। अकार्बनिक यौगिक आयनिक या विद्युत संयोजक होते हैं, अतः इनके पृष्ठतल में उपस्थित आयनों में प्रबल अन्तर-आयनी-आकर्षण बल क्रिया करते हैं, इसीलिये वे अकार्बनिक पदार्थों के पृष्ठ तनावों का उच्च मान देते हैं।

सम्बद्ध शोध साहित्य का अवलोकन प्रदर्शित करता है कि पूर्व में कार्बनिक ठोस पदार्थों के पृष्ठ तनाव पर प्रायोगिक रूप से लगभग कोई कार्य नहीं किया गया है, इसलिये सारिणी 1 में दिये आँकड़ों की तुलना अन्य आँकड़ों से करना सम्भव नहीं है। किन्तु शोध साहित्य और हमारे अन्य शोध प्रपत्र[1] के आधार पर इस प्रेक्षणीय तथ्य की ओर ध्यान आकर्षित किया जा सकता है की किसी यौगिक का

ठोस अवस्था में पृष्ठ तनाव उसी यौगिक की द्रव अवस्था वाले पृष्ठ तनाव की तुलना में बहुलांशों से अधिक होता है। इस तथ्य को ऐसेटऐमाइड के उदाहरण द्वारा सरलतापूर्वक स्पष्ट किया जा सकता है।

संदर्भ (4) के द्वारा 85° सें० पर द्रव अवस्था में ऐसेटऐमाइड का घनत्व 0·9986 ग्रा०/मिली० है। अतः 85° सें० पर द्रव ऐसेटऐमाइड का पृष्ठ तनाव

$$\gamma_l=\left(\frac{P\times dl}{M}\right)^4=\left(\frac{150{\cdot}8\times 0{\cdot}9986}{59{\cdot}07}\right)^4=40{\cdot}44 \quad \text{डाइन सेंमी०}^{-1}$$

होगा। ठोस अवस्था के हेतु इसी यौगिक के 20° सें० पर पृष्ठ तनाव का मूल्यांकन किया ही जा चुका है। इन दोनों पृष्ठ तनावों के अन्तर की अधिकता के स्पष्टीकरण के हेतु यह कहा जा सकता है कि द्रव-प्रावस्था में पृष्ठतल में स्थित कण (अणु, परमाणु, आयन जो भी हों) परस्पर पर्याप्त दूरी पर रहते हैं; अतः अवशिष्ट आकर्षक बलों का पूरा-पूरा उपयोग नहीं होने पाता। द्रव अवस्था में पृष्ठीय बलों के न्यून आंशिक उपयोग के कारण ही पृष्ठीय स्वछंद ऊर्जाएँ या पृष्ठ तनाव न्यूनतर होते हैं। ठोस प्रावस्था में पृष्ठ तलीय कण, पृष्ठीय बलों के प्रभाववश, द्रव अवस्था में इन कणों की दूरी की तुलना में अत्यधिक निकट ले आये जाते हैं। सम्भवतः निकट लाने में किया गया कार्य पृष्ठतल में ही संचित हो जाता है। पृष्ठीय स्वच्छंद ऊर्जा का यह अधिकतर संचय ही, ठोसों के अधिक पृष्ठ तनाव के रूप में प्रकट होता है।

यह प्रेक्षणीय तथ्य[1] कि दिये हुए ठोस के हेतु भिन्न-भिन्न तापमानों पर भिन्न भिन्न पृष्ठ तनाव प्राप्त होना चाहिये। इसे α-क्लोरोऐसीटिक अम्ल के उदाहरण द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है। सारिणी 1 के क्रमांक 5 और (5) में इस अम्ल की ठोस अवस्था के हेतु 40° सें० एवं 20° सें ताप पर पृष्ठ तनाव के मान क्रमशः 48·89 डाइन सेंमी०$^{-1}$ एवं 52·9 डाइन सेंमी०$^{-1}$ हैं। ठोस प्रावस्था में ताप की न्यूनता के साथ पृष्ठ तनाव की उत्तरोत्तर वर्धनशीलता के स्पष्टीकरण के हेतु उपर्युक्त विवेचन के आधार पर यह कहा जा सकता है कि ताप के ह्रास के साथ ही पृष्ठ तलीय अणु निकट आते जाते हैं। इन कणों के निकट लाने में किया गया कार्य पृष्ठ में ही स्वच्छंद पृष्ठीय ऊर्जा या पृष्ठ तनाव के रूप में संचित होता चलता है।

अन्त में यह कहा जा सकता है कि पैराकोर विधि का उपयोग पदार्थों की ठोस अवस्था में पृष्ठ तनाव के मानों का केवल सामान्य परिमाण-क्रम जानने के लिये किया जा सकता है। ठोसों के पृष्ठ तनावों के मानों का ज्ञान असमांगीय उत्प्रेरण तथा अधिशोषकों के सामान्य उपयोगों के क्षेत्र में व्यावहारिक एवं औद्योगिक महत्व का है, अतः इस दिशा में और अधिक कार्य प्रगति पर है।

कृतज्ञता-ज्ञापन

हम डा० ह० गो० असावा एवं श्री रा० द० स्वर्णकार को उनके सहयोग के लिये धन्यवाद देते हैं।

निर्देश

1. जैन, कि॰ चं॰; सोलंकी, श्री॰ श्री॰ एवं शास्त्री, वि॰ रा॰। **विज्ञान परिषद अनु॰ पत्रिका,** 1971, **14** (1), 23-27.
2. सुगडेन, एस॰। **जर्न॰ केमि॰ सोसा॰,** 1924, **125,** 1177
3. वही। Parachor and Valency, **राउटलेज लंदन,** 1930, **पृ॰** 276
4. वीस्ट, आर॰ सी॰, सेल्बी, एस॰ एम॰, होजमेन, सी॰ डी॰। Handbook of Chemisty and Physics, **दि केमिकल रबर कम्पनी, 45वाँ संस्करण,** 1964-65
5. हैम्मिक, डी॰ एल॰ एवं एन्ड्रयु, एल॰ डब्ल्यू॰। **जर्न॰ केमि॰ सोसा॰,** 1929, 754-759
6. आनन्द, एम॰ के॰ सोलंकी, श्री॰ श्री॰ एवं शास्त्री, वि॰ रा॰। **जर्न॰ इंडियन केमि॰ सोसा॰,** 1970 **(स्वीकृत)**

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14, No 2, April 1971, Pages 55-59

लाम्बिक श्रेणियों के $(\bar{N}, \mathbf{p}_n)$ माध्यों पर

अ० रा० सप्रे,
गवर्नमेंट हायर सेकेण्ड्री कालेज, झबुआ

[प्राप्त—सितम्बर 7, 1970]

सारांश

इस शोध पत्र में लाम्बिक श्रेणियों की $(\bar{N}, p_n)$ संकलनीयता पर दो प्रमेय सिद्ध किये गये हैं।

Abstract

On $(\bar{N}, \mathbf{p}_n)$ summability of orthogonal series. *By* A. R. Sapre, Govt. Higher Secondary College, Jhabua.

In this paper two theorems on $(\bar{N}, p_n)$ summability of orthogonal series have been proved.

1. माना $\{\theta_n(x)\}$ $(n=0, 1, \ldots)$ $[a, b]$ में एक प्रसामान्य लाम्बिक फलन निकाय है, अर्थात्

$$\int_a^b \theta_m(x)\, \theta_n(x) dx = \begin{cases} 0 & \text{जब} \quad m \neq n \\ 1 & \text{जब} \quad m = n \end{cases}$$

हम एक ऐसी लाम्बिक श्रेणी

$$\sum_{n=0}^{\infty} an\ \theta_n(x) \quad \text{लेंगे जिसमें} \tag{1}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} a^2n < \infty \quad \text{हो।} \tag{2}$$

उपर्युक्त श्रेणी का n वें संकल $s_n(x)$ से प्रदर्शित किया जाता है अर्थात्

$$s_n(x) = \sum_{k=0}^{n} ak\ \theta_k(x)$$

माना $\{p_n\}$ एक ऋणेत्तर संख्याओं का अनुक्रम है तथा

$$p_0 > 0,\ p_n \geqslant 0,\ \sum_{n=0}^{\infty} p_n = \infty$$

अर्थात्

$$P_n = p_0 + p_1 + \ldots + p_n \to \infty$$

माना $$t_n(x)=\frac{p_0\, s_0(x)+\ldots+p_n\, s_n(x)}{P_n}$$

परिभाषा : यदि $$\lim_{n\to\infty} t_n(x)=s(x)$$

तो हम कहेंगे कि श्रेणी (1) $(\bar{N}, p_n)$ विधि से $s(x)$ की संकलनीय है। इस स्थिति में हम

$$(\bar{N}, p_n)\ \lim s_n(x)=s(x)$$

अथवा $$(\bar{N}, p_n)\ \Sigma a_n\theta_n(x)=s(x)$$ लिखेंगे।

हमें ज्ञात है कि $(\bar{N}, p_n)$ विधि नियमित है (देखिये, हार्डी [6] पृ० 57)।

2. लाम्बिक श्रेणियों के अभिसरण का विस्तारपूर्वक अध्ययन राडेमाकर[5] तथा मेनचाफ[4] द्वारा किया गया है। इन श्रेणियों के $(\bar{N}, p_n)$ माध्यों पर मेडर ने[3] प्रकाश डाला है। इस पत्र में सिद्ध किये जाने वाले प्रमुख प्रमेय (प्रमेय 2) के पूर्व हम एक प्रमेय सिद्ध करेंगे जो कोलमोगोराफ[2] के $(c, 1)$ माध्यों पर एक प्रमेय का सार्वीकरण है।

प्रमेय 1: माना $\{n_k\}$ एक प्लुति अनुक्रम है।

अर्थात् $$\frac{n_{k+1}}{n_k}\geqq q>1$$

तथा $$\sum_{n=0}^{\infty} a_n^2<\infty$$

यदि $p_n\nearrow$ तथा $\frac{n p_n}{P_n}=O(1)$ हो तो प्रायः सर्वत्र

$$\sum_{n=1}^{\infty}[s_{n_k}(x)-t_{n_k}(x)]^2<\infty$$

उपपत्ति :

$$s_n(x)-t_n(x)=\frac{1}{P_n}\sum_{k=0}^{n} a_k\theta_k(x)-\frac{1}{P_n}\sum_{k=0}^{n} P_k\sum_{i=0}^{k} a_i\theta_i(x)$$

$$=\frac{1}{P_n}\sum_{k=0}^{n} a_k\,\theta_k(x)-\frac{1}{P_n}\sum_{k=0}^{n} a_k\theta_k(x)\sum_{i=k}^{n} p_i$$

$$=\frac{1}{P_n}\sum_{k=0}^{n} a_k\,\theta_k(x)\sum_{i=0}^{k-1} p_i$$

अतः $$\int_a^b[s_n(x)-t_n(x)]^2dx=\frac{1}{P_n^2}\sum_{k=0}^{n} a_k^2\left(\sum_{i=0}^{k-1} p_i\right)^2$$

$$0<p_n\nearrow,\ p_i\leqq p_n$$

अतः
$$\int_a^b [s_n(x)-t_n(x)]^2 dx \leqq \frac{p_n^2}{P_n^2} \sum_{k=1}^{n} k^2 a_k^2$$

n के स्थान पर n_k रखने से हम लिख सकते हैं कि

$$\sum_{k=1}^{\infty} \int_a^b [s_{nk}(x)-t_{nk}(x)]^2 dx \leqq \sum_{k=1}^{\infty} \frac{p^2_{nk}}{P^2_{nk}} \sum_{k=1}^{n} k^2 a^2_k$$

$$=O(1) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{n^2_k} \sum_{k=1}^{n} k^2 a^2_k \text{ क्योंकि } \left(\frac{n_k\, p_{nk}}{P_{nk}}\right)=O(1)$$

$$=O(1) \sum_{i=1}^{\infty} i^2 a^2_i \sum_{n_k \geqq i}^{\infty} \frac{1}{n^2_k}$$

$$=O(1) \frac{q^2}{q^2-1} \sum_{i=1}^{\infty} a^2_i < \infty$$

अर्थात् लिवी के प्रमेयानुसार (देखिये अलेक्सीट [1] प्रमेय 1·2·2 पृ० 11)

$$\sum_{k=1}^{\infty} [s_{n_k}(x)-t_{n_k}(x)]^2 < \infty$$

यदि हम $p_n \equiv 1$ रखें तो $(\bar{N}, p_n)$ माध्य $(c, 1)$ माध्यों में बदल जाते हैं और हमें कोलमोगोराफ का प्रमेय प्राप्त होता है।

3. **परिभाषा** : हम कहते हैं कि श्रेणी

$$\Sigma a_n \theta_n(x)$$

$(\bar{N}, p_n)$ विधि से $s(x)$ का तीक्ष्ण समाकल है यदि

$$\frac{1}{P_n} \sum_{k=0}^{n} p_n [s_k(x)-s(x)]^2 \to 0 \text{ जब } n \to \infty$$

इसे संकेतों में हम इस प्रकार लिखते हैं :

तीक्ष्ण $(\bar{N}, p_n)\ \Sigma a_n\ \theta_n(x)=s(x)$

प्रमेय 2: माना $p_n \nearrow, \dfrac{np_n}{P_n}=O(1)$ तथा $\Sigma a^2_n < \infty$

AP 2

यदि प्रायः सर्वत्र $(\bar{N}, p_n)\ \Sigma a_n \theta \mu(x) = s(x)$

तो प्रायः सर्वत्र तीक्ष्ण $(\bar{N}, p_n)\ \Sigma a_n \theta_u(x) = s(x)$

उपपत्ति : हम लिख सकते हैं कि

$$\frac{1}{P_n} \sum_{k=0}^{n} p_n [s_k(x) - s(x)]^2$$

$$\leqq \frac{2}{P_n} \sum_{k=0}^{u} p_n [s_k(x) - t_k(x)]^2 + \frac{2}{P_n} \sum_{k=0}^{n} p_n [t_k(x) - s(x)]^2 \tag{3}$$

प्रमेय की ग्राह्य परिकल्पना के आधार पर दक्षिण पक्ष का द्वितीय पद $= O(1)$

अतः यह दिखाना पर्याप्त होगा कि प्रथम पद भी $= O(1)$

हम देख चुके हैं कि

$$\int_a^b [s_k(x) - t_k(x)] dx \leqq \frac{p^2_k}{P^2_k} \sum_{i=1}^{k} i^2 a^2_i$$

अतः

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{p_k}{P_k} \int_a^b [s_k(x) - t_k(x)]^2 \leqq \sum_{k=1}^{\infty} \frac{p^3_k}{P^3_k} \sum_{i=1}^{k} i^2 a^2 i$$

$$= O(1) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^3} \sum_{i=1}^{k} i\, a^2_i$$

$$= O(1) \sum_{k=1}^{\infty} k^2\, a^2_k \sum_{i=k}^{\infty} \frac{1}{i^3} = O(1) \sum_{k=1}^{\infty} a^2_k < \infty$$

अतः लिवी के प्रमेयानुसार

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{p_k}{P_k} [s_k(x) - t_k(x)]^2 < \infty$$

उपर्युक्त श्रेणी में क्रोनेकर प्रमेय प्रयुक्त करने पर

$$\frac{1}{P_n} \sum_{k=0}^{n} p_k [s_k(x) - t_k(x)]^2 \to 0 \text{ जब } n \to \infty$$

अर्थात् (3) से

$$\frac{1}{p_n} \sum_{k=0}^{n} p_k [s_k(x) - s(x)]^2 \to 0 \text{ जब } n \to \infty$$

कृतज्ञता-ज्ञापन

मैं डॉ० सी० एम० पटेल का मार्गदर्शन हेतु अत्यन्त आभारी हूँ ।

निर्देश

1. अलेक्सीट, जी० । Convergence problems of orthogonal series, पर्गमान प्रेस, 1961.
2. कोलमोगोराफ, ए० Une contribution á l' étude de la convergence des series de Forier फण्डामेण्टा मैथ. 1924, **5**, 96-97.
3. मेडर, जे० । Bulletin de L'Acadcmie Polonaise des siences Math. ast. ct Phys. 1961, **9**(3).
4. मेनचाफ, डी० । फण्डामेण्टा मैथ० 1923, **4**, 82-105.
5. राडेमाकर, एच० । मैथ० अनालेन, 1922. **87**, 112-138.
6. हार्डी, जी० एच० । Divergent Series, आक्सफोर्ड, 1967.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol 14, No 2, April 1971, Pages 61-63

बेंजोइक, सैलिसिलिक तथा थैलिक अम्लों के सूक्ष्म निश्चयन के लिये पोटैशियम सिट्रेट का एक नवीन अनुमापक के रूप में प्रयोग

अरुण कुमार सक्सेना
रसायन विभाग, इलाहाबाद विश्वविद्यालय

[प्राप्त—मार्च 4, 1970]

सारांश

बेंजोइक, सैलिसिलिक तथा थैलिक अम्लों की सूक्ष्म मात्राओं का निश्चयन पोटैशियम सिट्रेट नामक एक नवीन अनुमापक का व्यवहार करते हुये ब्रोमक्रेसाल परपुल को सूचक के रूप में प्रयुक्त करते हुए किया गया। ये निश्चयन बेंजोइक अम्ल में 0·6100·61 मिग्रा०, सैलिसिलिक अम्ल में 0·691-0·069 मिग्रा० तथा थैलिक अम्ल में 0·664-0·083 मिग्रा० के परिसर में किये गये। इनमें अधिकतम त्रुटि ±0·008 मिग्रा० की थी ।

Abstract

Use of potassium citrate as a new titrant for the microdetermination of benzoic, salicylic and phthalic acids. *By* A. K. Saxena, Chemical Laboratories. Universty of Allahabad.

Benzoic, salicylic and phthalic acids were determined in micro quantities with a new titrant, potassium citrate, using bromocresol purple as indicator. Estimations were made in the range 0·610-0·061 mg. of benzoic acid, 0·691-0·069 mg. of salicylic acid and 0·664—0·083 mg. of phthalic acid with maximum error of ±0·008 mg.

एक पूर्ववर्ती सूचना में[1] सल्फैनिलिक अम्ल के सूक्ष्म निश्चयन के लिये सोडियम सिट्रेट नामक नवीन अनुमापक का उपयोग किया गया। प्रस्तुत शोध पत्र में बेंजोइक, सैलिसिलिक तथा थैलिक अम्लों के निश्चयन की ऐसी ही विधि का अनुसरण हुआ है । बेंजोइक तथा सैलिसिलिक अम्लों में अन्त्य विन्दु एक समतल्य किन्तु थैलिक अम्ल के साथ दो समतुल्यों पर प्राप्त होता है।

प्रयोगात्मक

प्रयुक्त अभिकर्मक : बेंजोइक अम्ल (M. A. S. H. W इंगलैंड), सैलिसिलिक अम्ल (अनालार BDH), थैलिक अम्ल (अनालार BDH), पोटैशियम सिट्रेट (S. Merck) तथा ब्रोमक्रेसाल परपुल (BDH)।

सैलिसिलिक तथा थैलिक अम्लों के संग्रह विलयन जल में बनाकर मानक विधियों द्वारा मानकित किये गये। बेंजोइक अम्ल 1:1 ऐल्कोहल मिश्रण में विलयित किया गया और पूर्ववर्णित विधि के द्वारा मानकित किया[2-4]। विलयनों को वांछित सान्द्रता तक तनु कर लिया गया।

अब इन अम्लों में से किसी का एक ज्ञात आयतन लेकर उसमें आसुत जल डालकर आयतन को 15 मिली० के लगभग बना लिया गया। अब ब्रोम क्रेसाल परपुल सूचक (0.1%) की एक या दो बूंदें डाली गई। विलयन पीले रंग का था। इसे मानक पोटैशियम सिट्रेट विलयन से तब तक अनुमापित किया गया जबतक पीला रंग पूर्णतया दूर न हो जाय और हल्का नीललोहित रंग न आ जाय। यह अन्तिम बिन्दु का सूचक है।

सारिणी 1 बेंजोइक अम्ल का सूक्ष्म निश्चयन

	विलयन का आयतन (मिली०)		बेंजोइक अम्ल की मात्रा (मिग्रा०)		
क्रमांक	बेंजोइक अम्ल (0·001M)	प्रयुक्त पोटैशियम सिट्रेट (0·001M)	प्राप्त	सैद्धान्तिक मान	त्रुटि
1.	5·0	5·00	0·610	0·610	0·000
2.	3·0	2·98	0·364	0·366	0·002
3.	1·0	0·98	0·120	0·122	0·002
4.	0·5	0·50	0·061	0·061	0·000

सारिणी 2 सैलिसिलिक का सूक्ष्म निश्चयन

	विलयन का आयतन (मिली०)		सैलिसिलिक अम्ल की मात्रा (मिग्रा०)		
क्रमांक	सैलिसिलिक अम्ल (0·001M)	प्रयुक्त पोटैशियम सिट्रेट	प्राप्त	सद्धान्तिक मान	त्रुटि
1.	5·00	5·00	0·691	0·691	0·000
2.	3·00	2·98	0·412	0·414	0·002
3.	1·00	0·96	0·132	0·138	0·001
4.	0·50	0·48	0·066	0·069	0·003

सारिणी 3 थैलिक अम्ल निश्चयन

	विलयन का आयतन (मिली०)		थैलिक अम्ल की मात्रा (मिग्रा०)		
क्रमांक	थैलिक अम्ल (0·001M)	प्रयुक्त पोटैसियम सिट्रेट (0·001M)	प्राप्त	सैद्धान्तिक मान	त्रुटि
1.	4·00	8·02	0·665	0·664	0·001
2.	3·00	6·00	0·498	0·498	0·000
3·	1·00	1·96	0·158	0·166	0·008
4.	0·50	0·96	0·080	0·083	0·003

प्राप्त परिणाम सारिणी 1-3 में दिये गये हैं। इन अम्लों का निश्चयन 0·691-0·061 मिग्रा० के परास में किया गया। इनसे अत्यन्त सही तथा एकही प्रकार के परिणाम प्राप्त हुए।

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखक डा० मनहरननाथ श्रीवास्तव का पथनिर्देश के लिए और विश्वविद्यालय अनुदान आयोग का आर्थिक सहायता प्रदान करके लिये आभारी है।

निर्देश

1. सक्सेना, ए० के०। **माइक्रो केमि० जर्नल,** 1970, (**प्रकाशनाधीन**)
2. सक्सेना, ए० के०, श्रीस्त्रातव, एम० एन० तथा सक्सेना बी० वी० एल०। **वही** 1969, **14**, 315-17.
3. सक्सेना, ए० के०। वही, 1969 (**प्रकाशनार्थ स्वीकृत**)
4. वही। **केमी० अनालातीक,** 1969 (**प्रकाशनाधीन**)

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14, No. 2, April 1971, Pages 65-76

समभित फूरियर अष्टियाँ

के० के० चतुर्वेदी तथा ए० एन० गोयल
गणित विभाग, राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर

[प्राप्त—अगस्त 26, 1969]

सारांश

प्रस्तुत शोध पत्र में दो चरों वाली सममित फूरियर अष्टियाँ प्राप्त की गई हैं। फाक्स ने G तथा H-फलनों के लिये सममित सूत्र दिये हैं जिन्हें प्रस्तुत शोध की विशिष्ट दशाओं के रूप में प्राप्त किया जा सकता है।

Abstract

Symmetrical Fourier kernels. *By* K. K. Chaturvedi and A. N. Goyal, Department of Mathematics, University of Rajasthan, Jaipur.

In the present paper we have obtained symmetrical Fourier kernels in two variables. Fox[1] has given symmetrical formulae for G and H-functions which can be obtained as particular cases of the present investigation.

1. फलन $k(x)$ तथा $h(x)$ फूरियर न्यष्टियों का युग्म बनाते कहे जाते हैं यदि निम्नांकित व्युत्क्रम समीकरणों का युग्म साथ साथ न्यायसंगत हो [2, p. 1212] :

$$g(x)=\int_0^\infty k(xy)\, f(y)dy \tag{1·1}$$

$$h(x)=\int_0^\infty h(xy)\, g(y)dy \tag{12}$$

न्यष्टियाँ सममित कहलाती हैं यदि $k(x)=h(x)$ और असममित यदि $k(x)\neq h(x)$.

2. सममित फूरियर अष्टियाँ

फलन $A_1(x, y)$ को हम निम्न रूप में पारिभाषित करेंगे :

$$A_1\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}=\frac{1}{(2xi)^2}\int_{L_1}\int_{L_2}\frac{\prod_{j=1}^{q_2}\Gamma(d_j+\delta_j s)\prod_{j=1}^{p_2}\Gamma(c_j-\gamma_j s)\prod_{j=1}^{q_3}\Gamma(f_j+\mu_j t)\prod_{j=1}^{p_3}\Gamma(e_j-\lambda_j t)x^{-s}y^{-t}ds\,dt}{\prod_{j=1}^{q_2}\Gamma(d_j+\delta_j-d_j s)\prod_{j=1}^{p_2}\Gamma(c_j-\gamma_j+\gamma_j s)\prod_{j=1}^{q_3}\Gamma(f_j+\mu_j-\mu_j t)\prod_{j=1}^{p_3}\Gamma(e_j-\lambda_j+\lambda_j t)}$$

जहाँ $\delta_j, \gamma_j, \mu_j$ और λ_j सभी धनात्मक हैं। (2·1) में समाकल्य के सभी पोल सरल पोल हैं।

कन्टूर L_1 एक सरल रेखा है जो $s=\sigma+il$ काल्पनिक रेखा के समान्तर है तथा $\Gamma(d_j+\delta_j s)$ के पोल L_1 के बाईं ओर स्थित हैं, जबकि $\Gamma(c_j-\gamma_j s)$ के L_1 के दाहिनी ओर। कंटूर L_2 एक सरल रेखा है जो $t=\rho+iw$ में काल्पनिक अक्षि के समान्तर है और $\Gamma(f_j+\mu_j t)$ के पोल L_2 के बाईं ओर स्थित हैं जब कि $\Gamma(e_j-\lambda_j t)$ उसकी दाईं ओर।

$$\frac{D}{2}=\sum_1^{q_2}\delta_j-\sum_1^{p_2}\gamma_j \qquad >0 \tag{2·2}$$

$$\frac{E}{2}=\sum_1^{q_3}\mu_j-\sum_1^{p_3}\lambda_j \qquad >0 \tag{2·3}$$

(2·1) को

$$A_1\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}=\frac{1}{(2\pi i)^2}\int_{L_1}\int_{L_2} P(s,t)\; x^{-s}\,y^{-t}\,ds\,dt \tag{2·4}$$

के रूप में लिखने पर स्पष्ट हो जाता है कि

$$P(s,t)\;P(1-s,\;1-t)=1 \tag{2·5}$$

अब (2·1) में (3, p. 278) का उपयोग करने पर

$$\log\Gamma(s+a)=(s+a-\tfrac{1}{2})\log s-s+\tfrac{1}{2}\log(2\pi)+As^{-1}+0(s^{-2}) \tag{2·6}$$

तथा $s=\sigma+il,\ t=\rho+iw$, रखने पर जहाँ σ, l, ρ तथा w वास्तविक हैं यदि l तथा w बड़े हों तथा या तो धन हों या ऋण। ऐसी दशा में

$$P(s,t)=|l|^{D(\sigma-1/2)}|\omega|^{E(\rho-1/2)}\exp\{il(D\log l-\log x-D)+i\omega(E\log\omega-\log y-E)\}$$
$$\times\{Q+o(|l|^{-1})\}\{Q'+o(|\omega|^{-1})\} \tag{2·7}$$

प्राप्त होता है जहाँ Q तथा Q' स्थिरांक हैं जिनके मान l तथा ω के बड़े होने तथा धन होने पर कुछ और l तथा ω के बड़े होने तथा ऋण होने पर कुछ और हो सकते हैं। (2·7) से हम पाते हैं कि $\sigma<\frac{1}{2}$, $\rho<\frac{1}{2}$ तो समाकल (2·4) समान रूप से अभिसारी होता। अतः

$$Q(x, y)=\int_0^x\int_0^y A_1(x, y)\, dx\, dy \tag{2·8}$$

अर्थात्

$$Q(x, y)=\frac{1}{(2\pi i)^2}\int_{L_1}\int_{L_2}\frac{P(s, t)x^{1-s}y^{1-t}\, ds\, dt}{(1-s)(1-t)} \tag{2·9}$$

इसे $\sigma<\frac{1}{2}$, $\rho<\frac{1}{2}$ होने पर सिद्ध किया जा चुका है किन्तु अगले दो प्रमेयों में कंटूर L_1 तथा L_2 को क्रमशः $\sigma=\frac{1}{2}$ तथा $\rho=\frac{1}{2}$ रेखाओं की दिशा में लिया जावेगा फलतः उपपत्ति को विस्तृत करना आवश्यक है। $P(s, t)$ में प्रमुख गुणक

$$\exp\{D(R\log R)\cos\theta+E(R'\log R')\cos\phi\}$$

है जब (R, Q) तथा (R', ϕ) किसी बिन्दु के निर्देशांक हैं जो क्रमशः s तथा t तलों पर किसी बड़े वृत्त पर स्थित हैं।

चूँकि $D>0$, $E>0$, हम (2·4) के कंटूरों, L_1 तथा L_2, को वृहत अर्द्ध वृत्त के द्वारा L_1 तथा L_2 के बाईं ओर क्रमशः बन्द कर सकते हैं। हम $A_1(x, y)$ को $\Gamma(d_j+\delta_j s)$, $j=1, 2 \ldots q_2$ $\Gamma(f_j+\mu_j t)$, $j=1, 2 \ldots q_3$. के अवशेषों के पदों में व्यक्त करेंगे ! $A_1(x, y)$ के लिये हम q_2+q_3 घात श्रेणी प्राप्त करेंगे जिनमे से प्रत्येक पूर्ण फलन है।

समाकल (2·9) ऐसा है कि यदि (2·7) में $\frac{1}{\rho\omega}$ का गुणा किया जाय तो समाकल अभिसारी बनता जब $\sigma=\frac{1}{2}$, $\rho=\frac{1}{2}$। है इस प्रकार (2·8) तथा (2·9) $\sigma=\frac{1}{2}$, $\rho=\frac{1}{2}$ के लिये भी सत्य हैं

(2·7) के अनुसार $P(s, t)$ रेखा $\sigma=\frac{1}{2}$, $\rho=\frac{1}{2}$ पर आवृत है अतः $\frac{P(s, t)}{P(1-s, 1-t)}\in L_2\frac{1}{2}-i\infty, \frac{1}{2}+i\infty)$. फलस्वरूप हम (2·9) का समाकल या तो सामान्य अभिसरण की विधियों के द्वारा या माध्य वर्ग में अभिसरण की विधि से निकाल सकते हैं और यह मूल्यांकन शून्य परिमाणों वाले बिन्दुओं के समूह को छोड़कर शेष के लिये एक-सा होना चाहिए।

3. माध्य वर्ग प्रमेयों में अभिसरण

प्रमेय 1: $Re(x)$ द्वारा x का वास्तविक अंश तथा दोहरे कोष्ठकों $((a_p))$ द्वारा $a_1, a_2, \ldots a_p$ का क्रम व्यक्त किया गया है

यदि (i) $((\delta_{q_2}))$, $((\gamma_{p_2}))$, $((\mu_{q_3}))$, $((\lambda_{p_3}))>0$

$$\frac{D}{2}=\sum_1^{q_2}\delta_j-\sum_1^{p_2}\gamma_j>0\,;\quad \frac{E}{2}=\sum_1^{q_3}\mu_j-\sum_1^{p_3}\lambda_j>0$$

(ii) $Re((d_{q_2})) > -\frac{((\delta_{q_2}))}{2}$; $Re((f_{q_3})) > -\frac{((\mu_{q_3}))}{2}$

$Re((c_{p_2})) > -\frac{((\gamma_{p_2}))}{2}$; $Re((e_{p_3})) > -\frac{((\lambda_{p_3}))}{2}$

(iii) $f(x, y) \in L_2(0, \infty)$.

तो (*a*)

$$g(x, y) = \frac{d^2}{dx\, dy}\int_0^\infty\int_0^\infty Q(xu, yv)\, f(u, v)\, \frac{du\, dv}{uv} \tag{3·1}$$

कहीं भी एक फलन $g(x, y) \in L_2(0, \infty)$ को पारिभाषित करता है।

(*b*)
$$f(x, y) = \frac{d^2}{dx\, dy}\int_0^\infty\int_0^\infty Q(xu, yv)\, g(u, v)\, \frac{du\, dv}{uv} \tag{3·2}$$

प्राय: सर्वत्र लागू होता है और

(*c*)
$$\int_0^\infty\int_0^\infty \{f(x, y)\}^2\, dx\, dy = \int_0^\infty\int_0^\infty \{g(x, y)\}^2\, dx\, dy \tag{3·3}$$

उपपत्ति : उपर्युक्त प्रमेय की उपपत्ति प्रमेय 129 (2, p. 222) पर आधारित है। (i) तथा (ii) प्रतिबन्धों के अनुसार हम देखते हैं कि $\Gamma(d_j+\delta_j s)$, $j=1, 2 \ldots q_2$ के पोल $\sigma=\frac{1}{2}$, $(s=\sigma+il)$ रेखा के बाईं ओर तथा $\Gamma(c_j-\gamma_j s)$, $j=1, 2 \ldots p_2$ के पोल $\alpha=\frac{1}{2}$ के दाईं ओर स्थित हैं। $\Gamma(f_j+\mu_j t)$, $j=1, 2 \ldots q_3$ के पोल रेखा $\rho=\frac{1}{2}$ $(t=\rho+i\omega)$ के बाईं ओर तथा $\Gamma(e_j-\lambda_j t)$, $j=1, 2 \ldots p_3$ के पोल $\rho=\frac{1}{2}$ के दाईं ओर स्थित हैं अतः हम (2·9) में रेखा $\sigma=\frac{1}{2}$ को कंटूर L_1 के लिये तथा $\rho=\frac{1}{2}$ को कन्टूर L_2 के लिये चुन सकते हैं।

अब हम प्रमेय 129 (2, p. 222) के प्रतिबन्धों की सत्यता सिद्ध करेंगे। ये प्रतिबन्ध हैं (i) $P(\frac{1}{2}+it)\, P(\frac{1}{2}-it)=1$, (2·5) से अनुसरित है। (ii) $Q(x)$ तथा $P(S)$ वैसे सम्बद्ध होने चाहिए जैसे (2·9) में तथा (iii) $f(x) \in L(0, \infty)$ जो प्रतिबन्ध (iii) से पूरा होता है।

चूँकि प्रमेय 129 के प्रतिबन्धों की तुष्टि होती है अतः उपर्युक्त प्रमेय के (*a*), (*b*) तथा (*c*) फल भी सही होंगे।

अब हम $Q(x, y)$ के आत्म व्युत्क्रम फलनों के लिए सूत्र प्राप्त करेंगे। निम्नांकित परिणाम प्रमेय के कथन में उपयोगी होगा :

$$P(s, t) = \frac{R(s, t)}{W(s, t)} \tag{3·4}$$

लिखेंगे जहाँ

$$R(s, t)= \prod_{j=1}^{q_2} \Gamma(d_j+\delta_j s) \prod_{j=1}^{p_2} \Gamma(e_j-\gamma_j s) \prod_{j=1}^{q_3} \Gamma(f_j+\mu_j t) \prod_{j=1}^{p_3} \Gamma(e_j-\lambda_j t) \tag{3·5}$$

यहाँ $P(s, t)$ (2·1) के समाकल में $x^{-s} y^{-t}$ का गुणांक है अतः

$$R(1-s, 1-t)=W(s, t) \tag{3·6}$$

प्रमेय 2.

(i) यदि प्रमेय 1 के प्रतिबन्ध (i) तथा (ii) सही हों

(ii) $E(\frac{1}{2}-s, \frac{1}{2}-t)$ s, t का सम फलन हो

(iii) $R(s, t)\ E(s, t) \in L_2(\frac{1}{2}-i\infty, \frac{1}{2}+i\infty)$

(iv) $$f(x, y)= \frac{1}{(2\pi i)^2}\int_{1/2-i\infty}^{1/2+i\infty}\int_{1/2-i\infty}^{1/2+i\infty} R(s, t)\ E(s, t)\ x^{-s} y^{-t}\, ds\, dt \tag{3·7}$$

तो $$\int_0^x\int_0^y f(x, y)\ dx\, dy=\int_0^\infty\int_0^\infty f(u, v)\ Q(xu, yv)\frac{du\, dv}{uv} \tag{3·8}$$

उपपत्ति : उपर्युक्त प्रमेय की उपपत्ति प्रमेय 4(1, p. 407) के ही समान है। प्रमेय 2 पर्सिवाल प्रमेय 72 (2, p. 95) के दो बार व्यवहार से सिद्ध हो जाती है। (2·9) से यह अनुसरित होता है कि $\frac{P(s, t)}{(1-s)(1-t)} \in L_2(\frac{1}{2}-i\infty, \frac{1}{2}+i\infty)$ तथा यह कि $\frac{Q(x, y)}{xy}$ इसका मेलिन परिवर्त है। अतः u तथा v को मेलिन परिवर्त चर के रूप में प्रयोग करते हुये यह अनुसरित होता है कि $\frac{Q(ux.vy)}{uv}$ तथा $\frac{P(s, t)x^{1-s} y^{1-t}}{(1-s)(1-t)}$ एक दूसरे के मेलिन परिवर्त हैं। प्रबिन्ध (iii) तथा प्रमेय 72 (2, p. 95) के बल पर हम पर्सिवाल का उपयोग करके और (3·4), (3·6) तथा प्रतिबन्ध (ii) का उपयोग करके निम्नांकित प्राप्त करेंगे

$$\int_0^\infty\int_0^\infty \frac{f(u, v)\ Q(xu, vy)}{uv}\, du\, dv= \frac{1}{(2\pi i)^2}\int_{1/2-i\infty}^{1/2+i\infty}\int_{1/2-i\infty}^{1/2+i\infty} \frac{P(s, t)\ x^{1-s}y^{1-t}}{(1-s)(1-t)} Q(1-s, 1-t)\ E(1-s, 1-t)\ ds\, dt \tag{3·9}$$

$$= \frac{1}{(2\pi i)^2}\int_{1/2-i\infty}^{1/2+i\infty}\int_{1/2-i\infty}^{1/2+i\infty} R(s, t)\ E(s, t)\ \frac{x^{1-s}\, y^{1-t}}{(1-s)(1-t)}\, ds\, dt \tag{3·10}$$

पुन: u तथा v को मेलिन परिवर्त के चरों की भाँति प्रयुक्त करने पर फलन $F(u, v)=1$, $u<x$, $v<y$ तथा $F(u, v)=0$, $u>x$, $v>y$ का मेलिन परिवर्त $\frac{x^s y^t}{st}$ होगा। चूँकि $F(u, v) \in L(0, \infty)$ अत: हम पुन: पर्सिवाल प्रमेय को व्यवहृत कर सकते हैं। (3·7) के द्वारा $f(x, y)$ पारिभाषित होते हैं अत: इसमें x के स्थान पर μ तथा y के स्थान पर v रखने तथा $F(u, v)$ का उपयोग करने पर हमें निम्नांकित प्राप्त होगा

$$\int_0^x \int_0^y f(u, v)\, du\, dv = \int_0^\infty \int_0^\infty f(u, v)\, F(u, v)\, du\, dv \tag{3·11}$$

$$= \frac{1}{(2\pi i)^2} \int_{1/2-i\infty}^{1/2+i\infty} \int_{1/2-i\infty}^{1/2+i\infty} \frac{R(s, t)\; E(s, t)\; x^{1-s}\, y^{1-t}}{(1-s)(1-t)}\, ds\, dt \tag{3·12}$$

(3·10) तथा (3·12) की तुलना करने पर प्रमेय 2 सिद्ध होता है।

4. सामान्य अभिसरण की दशा

निम्नांकित प्रमेय को सामान्य अभिसरण की विधि द्वारा सिद्ध किया गया है।

प्रमेय 3: $Re(x)$ द्वारा x का वास्तविक अंश प्रकट होता है

यदि

(i) $((\delta_{q_2}))$f $((\gamma_{p_2}))$, $((\mu_{q_3}))$, $((\lambda_{p_3}))>0$

$$\frac{D}{2} = \sum_1^{q_2} \delta_j - \sum_1^{p_2} \gamma_j > 0\,;\quad \frac{E}{2} = \sum_1^{q_3} \mu_j - \sum_1^{p_3} \lambda_j > 0$$

(ii) $Re\,((d_{q_2})), \geqslant ((\delta_{q_2}))\,\frac{1-D}{2D}\,;\; Re\,((f_{q_3})) \geqslant ((\mu_{q_3}))\,\frac{1-E}{2E}$

$Re\,((c_{p_2})) > ((\gamma_{p_2}))\,\frac{1+D}{2D}\,;\; Re\,((e_{p_3})) > ((\lambda_{p_3}))\,\frac{1+E}{2E}$

(iii) $f(x, y)\; x^{(-1D)/2D}\, y^{(1-E)/2E} \in L(0, \infty)$

तथा $f(x, y)$ $x=\xi, y=\eta$ $(\xi, \eta>0)$ के निकट परिवद्ध विचरण विवाला है तो

$$\int_0^\infty \int_0^\infty A_1\begin{bmatrix}\xi & u\\ \eta & v\end{bmatrix} \left\{ \int_0^\infty \int_0^\infty A_1\begin{bmatrix}x & u\\ y & v\end{bmatrix} f(x, y)\, dx\, dy \right\} du\, dv = \tfrac{1}{4}\Big[f(\xi+0, \eta+0) + f(\xi-0, \eta-0) \Big] \tag{4·1}$$

उपपत्ति : उपर्युक्त प्रमेय की उपपत्ति प्रमेय 134 (2, p. 232) पर आधारित है। हम निम्नांकित परिवर्तन करेंगे :

$$\alpha = \prod_{j=1}^{q_2}\left(\frac{\delta_j}{D}\right)^{2\delta_j/D} \prod_{j=1}^{p_2}\left(\frac{\gamma_j}{D}\right)^{-2\gamma_j/D} \quad \beta; = \prod_{j=1}^{q_3}\left(\frac{\mu_j}{E}\right)^{2\mu_j/E} \prod_{j=1}^{p_3}\left(\frac{\lambda_j}{E}\right)^{-2\lambda_j/E}$$

$$\xi = (\bar{\xi})^D,\ \eta = (\bar{\eta})^E,\ x = X^D,\ y = Y^E$$

$$u = (U\alpha)^D,\ v = (VB)^E \tag{4·2}$$

उपर्युक्त परिवर्तन करने पर (4·1)

$$\int_0^\infty\int_0^\infty K\begin{bmatrix}\bar{\xi}U\\ \bar{\eta}V\end{bmatrix}\left\{\int_0^\infty\int_0^\infty K\begin{bmatrix}UX\\ VY\end{bmatrix} f^*(X, Y)\,dX\,dY\right\}dU\,dV$$

$$= \tfrac{1}{4}\left[f^*(\bar{\xi}+0, \bar{\eta}+0) + f^*(\bar{\xi}-0, \bar{\eta}-0)\right] \tag{4·3}$$

का रूप धारण कर लेता है जहाँ

$$K[X, Y] = A_1[(X\alpha)^D, (YB)^E](X\alpha)^{D-1/2}(YB)^{E-1/2} DE(\alpha B)^{1/2} \tag{4·4}$$

$$f^*(XY) = f(X^D, y^E)\ X^{D-1/2}\ Y^{E-1/2} \tag{4·5}$$

हम (4·3) को सिद्ध करके (4·1) को सिद्ध करेंगे जिसमें अष्ठि $K(X, Y)$ है। (2·1)से हमें

$$K\begin{bmatrix}X\\ Y\end{bmatrix} = \frac{1}{(2\pi i)^2}\int_{L_1}\int_{L_2} \frac{\prod_{j=1}^{q_2}\Gamma(d_j+\delta_j s)\prod_{j=1}^{p_2}\Gamma(c_j-\gamma_j s)\prod_{j=1}^{q_3}\Gamma(f_j+\mu_j t)\prod_{j=1}^{p_3}\Gamma(e_j-\lambda_j t)}{\prod_{j=1}^{q_2}\Gamma(d_j+\delta_j-\delta_j s)\prod_{j=1}^{p_2}\Gamma(c_j-\gamma_j+\gamma_j s)\prod_{j=1}^{q_3}\Gamma(f_j+\mu_j-\mu_j t)\prod_{j=1}^{p_3}\Gamma(e_j-\lambda_j+\lambda_j t)}$$

$$(X\alpha)^{(-2Ds+D-1)/2}\ (YB)^{(-2Et+E-1)/2}\ DE(\alpha B)^{1/2}\ ds\ dt \tag{4·6}$$

प्राप्त होगा। हम एक परिवर्तन और करेंगे

$$\frac{-2Ds+D-1}{2} = -S$$

$$\frac{-2Et+E-1}{2} = -T \tag{4·7}$$

तब (4·6)

$$K[X, Y] = \frac{1}{(2\pi i)^2}\int_{L_1}\int_{L_2} Z(S, T)\ X^{-S}\ Y^{-T}\ dS\ dT \tag{4·8}$$

में बदल जाता जहाँ

$$\mathcal{Z}(S, T)=\frac{\prod_{j=1}^{q_2}\Gamma\left(d_j+\frac{\delta_j(D-1)}{2D}+\frac{\delta_j s}{D}\right)\prod_{j=1}^{p_2}\Gamma\left(c_j-\frac{\gamma_j(D-1)}{2D}-\frac{\gamma_j S}{D}\right)}{\prod_{j=1}^{q_2}\Gamma\left(d_j+\delta_j-\frac{\delta_j(D-1)}{2D}-\frac{\delta_j s}{D}\right)\prod_{j=1}^{p_2}\Gamma\left(c_j-\gamma_j+\frac{\gamma_j(D-1)}{2D}+\frac{\gamma_j S}{D}\right)}$$

$$\times\frac{\prod_{j=1}^{q_3}\Gamma\left(f_j+\frac{\mu_j(E-1)}{2E}+\frac{\mu_j T}{E}\right)\prod_{j=1}^{p_3}\Gamma\left(e_j-\frac{\lambda_j(E-1)}{2E}-\frac{\lambda_j T}{E}\right)(a)^{1/2-S}(B)^{1/2-T}}{\prod_{j=1}^{q_3}\Gamma\left(f_j+\mu_j-\frac{\mu_j(E-1)}{2E}-\frac{\mu_j T}{E}\right)\prod_{j=1}^{p_3}\Gamma\left(e_j-\lambda_j+\frac{\lambda_j(E-1)}{2E}+\frac{\lambda_j T}{E}\right)}$$

(4·9)

जहाँ कंटूर L_1 एक सरल रेखा है और एक काल्पनिक अक्षि के समान्तर है जिसका तल $S(=\sigma+il)$ में है जिसके लिये $0<\sigma<\frac{1}{2}$ तथा कंटूर L_2 एक सरल रेखा है जो $T(=\rho+iw)$ तल में काल्पनिक अक्षि के समान्तर है जिसके लिये $0<\rho<\frac{1}{2}$.

अब हम (4·3) को सिद्ध करके (4·1) को सिद्ध कर सकते हैं। (4·3) को प्रमेय 134 (2,p. 232) द्वारा सिद्ध करते हैं। अन्तिम प्रमेय 6 प्रतिबन्धों पर आधारित है जिनमें से 4 तो (4·3) में अष्ठि के मेलिन परिवर्त $\mathcal{Z}(S, T)$ और (4·8) के बाईं ओर के फलन पर लागू होते हैं और शेष दो $f^*(\xi,\eta)$ पर लागू होते हैं।

$S=\sigma+il$, $T=\rho+iw$, होने σ, l, ρ तथा w के वास्तविक होने पर पहला प्रतिबन्ध यह है कि हम $\sigma_0<0$, $\sigma_1>0$, $\rho_0<0$ तथा $\rho_1<1$ को ऐसा ढूंढे कि $\mathcal{Z}(S, T)$ पट्टी $\sigma_0<\sigma<\sigma_1$, $\rho_0<\rho<\rho_1$ में काल्पनिक अक्षि $\sigma=0$, $\rho=0$ पर स्थित सान्त संख्यक पोलों के अतिरिक्त व्यवस्थित है। (4·9) के पोल

$$-\frac{D}{((\delta_{q_2}))}\left\{r+((d_{q_2}))\frac{((d_{q_2}))(D-1)}{2D}\right\};\frac{D}{((\gamma_{p_2}))}\left\{r+((c_{p_2}))-\frac{((\gamma_{p_2}))(D-1)}{2D}\right\}$$
$$-\frac{E}{((\mu_{q_3}))}\left\{r+((f_{q_3}))+\frac{((\mu_{q_3}))(E-1)}{2E}\right\};\frac{E}{((\lambda_{p_3}))}\left\{r+((e_{p_3}))-\frac{((\lambda_{p_3}))(E-1)}{2E}\right\}$$

(4·10)

हैं जहाँ r धन पूर्णांक या शून्य है। प्रमेय 3 के वक्तव्य में दिये गये प्रतिबन्ध (ii) से यह अर्थ निकलता है कि समस्त c_j पोल $\sigma=1$ के दाईं ओर और e_j पोल $\rho=1$ के दाईं ओर स्थित होंगे। प्रतिबन्ध (ii) में यदि केवल असमानतायें ही सही हों तो समस्त d_j तथा f_j पोल क्रमशः $\sigma=0$ तथा $\rho=0$ के बाईं ओर स्थित होंगे।

यदि j के किसी भी मान के लिये $Re(d_j)=\frac{c_j(1-D)}{2D}$ तथा $Re(f_j)=\frac{e_j(1-E)}{2E}$, तो सारे पोल काल्पनिक अक्षि पर स्थित होंगे। किन्तु कम से कम q_2 पोल ऐसे हैं जो $\sigma=0$ पर तथा q_3

पोल $\rho=0$ पर हैं। चूँकि $\mathcal{Z}(S, T)$ की विचित्रताएँ पृथक पृथक पोलों के रूप में हैं अतः इससे यह अर्थ निकलता है कि $\sigma_0<0$, $\rho_0<0$, $\sigma_1>1$ तथा $\rho_1>1$ इस प्रकार ढूँढ़े जा सकते हैं कि $\mathcal{Z}(S, T)$ पट्टी $\sigma_0<\sigma<\sigma_1$, $\rho_0<\rho<\rho_1$ के भीतर, केवल काल्पनिक अक्षि के कुछ सरल पोलों को छोड़ कर, नियमित रहे।

दूसरा प्रतिबन्ध है कि बड़े धन या ऋण l तथा w के लिए $S=\sigma+il$, $T=\rho+iw$.

$$\mathcal{Z}(S, T)=\Gamma(S)\,\Gamma(T)\cos\frac{S\pi}{2}\cos\frac{T\pi}{2}\left\{B_1+\frac{\gamma}{S}+o(|S|^{-2})\right\}\left\{B_1'+\frac{\gamma'}{T}+o(|T|^{-2})\right\} \tag{4.11}$$

जहाँ B_1, γ, B_1' तथा γ' स्थिरांक हैं।

यह सिद्ध करने के लिये कि $\mathcal{Z}(S, T)$ द्वितीय आवश्यकता की तुष्टि करेगा हमें l तथा w की बड़े धन तथा ऋण मानों के लिये $\mathcal{Z}(S, T)$ की उपगामी प्रकृति की परीक्षा करनी होगी।

(4·9) में $\Gamma(z)\Gamma(1-z)=\pi\operatorname{cosec}\pi z$ का प्रयोग करते हुये (3, p. 233) हमें निम्नांकित फल प्राप्त होगा

$$\mathcal{Z}(S, T)=\frac{\prod_{j=1}^{q_2}\Gamma\left(d_j+\frac{\delta_j(D-1)}{2D}+\frac{\delta_jS}{D}\right)\prod_{j=1}^{q_2}\Gamma\left(1-d_j-\delta_j+\frac{\delta_j(D-1)}{2D}+\frac{\delta_jS}{D}\right)\prod_{j=1}^{q_3}\Gamma\left(f_j+\mu_j\frac{E-1}{2E}+\frac{\mu_jT}{E}\right)}{\prod_{j=1}^{p_2}\Gamma\left(c_j-\gamma_j+\frac{\gamma_j(D-1)}{2D}+\frac{\gamma_jS}{D}\right)\prod_{j=1}^{p_2}\Gamma\left(1-c_j+\frac{\gamma_j(D-1)}{2D}+\frac{\gamma_jS}{D}\right)\prod_{j=1}^{p_3}\Gamma\left(e_j-\lambda_j+\frac{\lambda_j(E-1)}{2E}+\frac{\lambda_jT}{E}\right)}$$

$$\times\frac{\prod_{j=1}^{q_3}\Gamma\left(1-f_j-\mu_j+\frac{\mu_j(E-1)}{2E}+\frac{\mu_jT}{E}\right)\prod_{j=1}^{q_2}\sin\pi\left\{d_j+\delta_j-\frac{\delta_j(D-1)}{2D}-\frac{\delta_jS}{D}\right\}\prod_{j=1}^{q_3}\sin\pi\left\{f_j+\mu_j-\frac{\mu_j(E-1)}{2E}-\frac{\mu_jT}{E}\right\}}{\prod_{j=1}^{p_3}\Gamma\left(1-e_j+\frac{\lambda_j(E-1)}{2E}+\frac{\lambda_jT}{E}\right)\prod_{j=1}^{p_2}\sin\pi\left\{c_j-\frac{\gamma_j(D-1)}{2D}-\frac{\gamma_jS}{D}\right\}\prod_{j=1}^{p_3}\sin\pi\left\{e_j-\frac{\lambda_j(E-1)}{2E}-\frac{\lambda_jT}{E}\right\}\times(\pi)^{p_2+p_3-q_2-q_3}} \tag{4.12}$$

अब (2·6) का उपयोग करने पर

$$\mathcal{Z}(S,T)=\frac{\prod_{j=1}^{q_2}\exp\left[\frac{2\delta_j}{D}\left\{(s-\tfrac{1}{2})\log s-s\right\}+\frac{2\delta_j}{D}(s-\tfrac{1}{2})\log\frac{\delta_j}{D}\right]}{\prod_{j=1}^{p_2}\exp\left[\frac{2\gamma_j}{D}\left\{(s-\tfrac{1}{2})\log s-s\right\}+\frac{2\gamma_j}{D}(s-\tfrac{1}{2})\log\frac{\gamma_j}{D}\right]}$$

$$\frac{\prod_{j=1}^{q_3}\exp\left[\frac{2\mu_j}{E}\left\{(T-\tfrac{1}{2})\log T-T\right\}+\frac{2\mu_j}{E}(T-\tfrac{1}{2})\log\frac{\mu_j}{E}\right]}{\prod_{j=1}^{p_3}\exp\left[\frac{2\lambda_j}{E}\left\{(T-\tfrac{1}{2})\log T-T\right\}+\frac{2\mu_j}{E}(T-\tfrac{1}{2})\log\frac{\mu_j}{E}\right]}\times\frac{\prod_{j=1}^{q_2}\sin\pi\left\{d_j+\delta_j-\frac{\delta_j(D-1)}{2D}-\frac{\delta_j s}{D}\right\}}{\prod_{j=1}^{p_2}\sin\pi\left\{c_j-\frac{\gamma_j(D-1)}{2D}-\frac{\gamma_j s}{D}\right\}}$$

$$\times\frac{\prod_{j=1}^{q_3}\sin\pi\left\{f_j+\mu_j-\frac{\mu_j(E-1)}{2E}-\frac{\mu_j T}{E}\right\}}{\prod_{j=1}^{p_3}\sin\pi\left\{e_j-\frac{\lambda_j(E-1)}{2E}-\frac{\lambda_j T}{E}\right\}}\{A+BS^{-1}+0(|S|^{-2})\}\{A'+B'T^{-1}+0(|T|^{-2})\}\tag{4·13}$$

अब हम (4·13) में ज्या-गुणकों पर विचार करेंगे। यदि हम $S=\sigma+il$ तथा $T=\rho+iw$ रखें और l तथा w को बड़ा हो कर धन या ऋण हो जाने दें तो हम देखेंगे कि

$$\frac{\prod_{j=1}^{q_2}\sin\pi\left\{d_j+\delta_j-\frac{\delta_j(D-1)}{2D}-\frac{\delta_j s}{D}\right\}\prod_{j=1}^{q_3}\sin\pi\left\{f_j+\mu_j-\frac{\mu_j(E-1)}{2E}-\frac{\mu_j T}{E}\right\}}{\prod_{j=1}^{p_2}\sin\pi\left\{c_j-\frac{\gamma_j(D-1)}{2D}-\frac{\gamma_j s}{D}\right\}\prod_{j=1}^{p_3}\sin\pi\left\{e_j-\frac{\lambda_j(E-1)}{2E}-\frac{\lambda_j T}{E}\right\}}$$

$$=\cos\frac{s\pi}{2}\cos\frac{T\pi}{2}\,[\psi+0(e^{-|l|})][\phi+0(e^{-|w|})]$$

जहाँ ψ तथा ϕ स्थिरांक हैं जो l तथा w के धन या ऋण होने पर निर्भर करेंगे।

(4·13) में (4·14) को व्यवहृत करने पर

$$\mathcal{Z}(S,T)=\Gamma(S)\,\Gamma(T)\cos\frac{S\pi}{2}\cos\frac{T\pi}{2}\,[\lambda+\mu S^{-1}+O(|S|^{-2})][\lambda'+\mu' T^{-1}+O(|T|^{-2})]$$

$$(\alpha)^{S-1/2}\,(\beta)^{T-1/2}$$

$$=\Gamma(S)\,\Gamma(T)\cos\frac{S\pi}{2}\;\cos\frac{T\pi}{2}\,[\lambda+\mu S^{-1}+O(|S|^{-2})][\lambda'+\mu' T^{-1}+O(|T|^{-2})] \tag{4·15}$$

जहाँ λ, μ, λ' तथा μ' स्थिरांक हैं।

तीसरा प्रतिबन्ध है कि

$$Z(S, T)\cdot Z(1-S, 1-T)=1$$

जिसकी पुष्टि (4·9) के परिपेक्ष्य में हो जाती है।

चौथा प्रतिबन्ध है कि $K(X, Y)$ को $Z(S, T)$ का मेलिन परिवर्त होना चाहिए जिसकी पूर्ति (4·8) से हो जाती है।

पाँचवा प्रतिबन्ध है कि

$$\int_0^\infty\int_0^\infty |f(X^D, Y^E)|\, X^{D-1/2}\, Y^{E-1/2}\, dX\, dY$$

का अस्तित्व होना चाहिये। इस समाकल में $X^D=x$, $Y^E=y$, लिखने पर हम देखेंगे कि यह प्रतिबन्ध प्रमेय 3 के प्रतिबन्ध (iii) के प्रथम अंश से पूरा होता है।

छठवाँ और अन्तिम प्रतिबन्ध है कि $f(X^D, Y^E)(X^{D-1/2})(Y^{E-1/2})$ को $X=\bar{\xi}$, $Y=\bar{\eta}$, $(\bar{\xi}, \bar{\eta}, >0)$ के निकट परिबद्ध विचरण का होना चाहिए। इसकी पूर्ति प्रमेय 3 के प्रतिबन्ध (iii) के अन्तिम अंश से हो जाती है।

चूँकि प्रमेय 1·34 (2, p. 232) के समस्त प्रतिबन्धों की तुष्टि हो जाती है अतः समीकरण (4·3) सत्य है। (4·2) के परिवर्तनों को विलोम ढंग से प्रयुक्त करते हुये (4·1) भी सत्य होगा।

5. $A_1(x, y)$ से सम्बद्ध असतत समाकल

प्रमेय 4:

यदि (i) $A_1(x, y)$ को (2·1) द्वारा तथा $Q(x, y)$ को (2·8) द्वारा पारिभाषित किया जाय

(ii) प्रमेय 3 के (i) तथा (ii) प्रतिबन्ध सही हों

तो

$$\int_0^\infty\int_0^\infty A_1\begin{bmatrix}xu\\yv\end{bmatrix}\frac{Q(v\xi, v\eta)}{uv}\,du\,dv=\begin{cases}0 & x>\xi>0,\quad y>\eta>0\\ \frac{1}{4} & z=\xi>0,\quad y=\eta>0\\ 1 & \xi=x>0,\quad \eta>y>0\end{cases} \tag{5·1}$$

उपपत्ति : (5·1) को सिद्ध करने के लिये हम प्रमेय 3 में (4·1) के अन्तर्गत $f(x, y)$ को इस प्रकार चुनते हैं कि $f(x, y)=1$ तो $x<X, y<Y$ और $f(x, y)=0$ यदि $x>X, y>Y$. अतः $f(\xi, \eta)=1$ जब $\xi<X, \eta<Y$ और $f(\xi, \eta)=0$ यदि $\xi>X, \eta>Y$. $f(\xi-0, \eta-0)=1$ जब $\xi=X, \eta=Y$ और $f(\xi+0, \eta+0)=0$ जब $\xi=X, \eta=Y$. तब (4·1) में x तथा y से प्रति द्विगुण समाकल की सीमायें 0 से X तथा 0 से Y होंगी और यह $\frac{Q(u\xi, v\eta)}{uv}$ में समाकलित होगा। इससे प्रमेय 4 की उपपत्ति पूरी हुई।

निर्देश

1. फाक्स, सी०। **ट्रांजै० अमे० मैथ० सोसा०**, 1961, **98**, 395-429.
2. टिश्मार्श, ई० सी०। Introduction to the theory of Fourier integrals. **आक्सफोर्ड यूनि० प्रेस, आक्सफोर्ड**, 1937.
3. व्हिटेकर, ई० टी० तथा वाट्सन, जी० एन०। A Course of Modern Analysis, **कैम्ब्रिज यूनि० प्रेस, कैम्ब्रिज**, 935.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14, No. 2, April 1971, Pages 77-88

लेगेण्ड्र फलनों वाले दो चरों के G-फलन के लिये कुछ सूत्र

एच० सी० गुलाटी
गणित विभाग, राजकीय विद्यालय, नीमच (म० प्र०)

[प्राप्त—जनवरी 31, 1970]

सारांश

प्रस्तुत शोध पत्र में दो चरों वाले G-फलन के लिये कुछ प्रसार सूत्र व्युत्पन्न किये गये हैं। दो चरों वाले कैम्पे-द-फेरी फलनों तथा माइजर के G-फलन के लिये विशिष्ट दशाओं के रूप में कुछ प्रसार प्राप्त किये गये हैं।

Abstract

Some formulae for G-function of two variables involving Legendre functions. *By* H. C. Gulati, Department of Mathematics, Government College, Neemuch (M. P.).

In this paper some expansion formulae for G-function of two variables have been derived. Some expansions for Kampé De Fériet functions of two variables and Meijer's G-function have been obtained as particular cases.

1. संकेत $\triangle(\lambda, \alpha)$ द्वारा प्राचलों का समूह

$$\frac{\alpha}{\delta}, \frac{\alpha+1}{\delta}, \ldots, \frac{\alpha+\delta-1}{\delta}$$

व्यक्त होता है जहाँ δ धनात्मक पूर्णांक है और (a_p) के द्वारा सर्वत्र $a_1, a_2, \ldots, a_p$ का बोध कराया जावेगा।

अग्रवाल[1] तथा शर्मा[6] ने दो चरों वाले G-फलन की परिभाषा मेलिन-बर्नीज प्रकार के समाकल के रूप में दी है जिसे बाजपेयी[3] ने

$$G\,\begin{matrix}(m_1, m_2); (n_1, n_2), n_3 \\ \\ (p_1, p_2), p_3; (q_1, q_2)\, q_3\end{matrix}\left[\begin{matrix} y \\ \\ z \end{matrix}\left|\begin{matrix}(a_{p1}); (c_{p2}) \\ (e_{p3}) \\ (b_{q1}); (d_{q2}) \\ (f_{q3})\end{matrix}\right.\right]$$

$$=\frac{1}{(2\pi i)^2}\int_{L1}\int_{L2}\frac{\prod_{j=1}^{m_1}\Gamma(b_j-s)\prod_{j=1}^{n_1}\Gamma(1-a_j+s)\prod_{j=1}^{m_2}\Gamma(d_j-t)\prod_{j=1}^{n_2}\Gamma(1-c_j+t)}{\prod_{j=m_1+1}^{q_1}\Gamma(1-b_j+s)\prod_{j=n_1+1}^{p_1}\Gamma(a_j-s)\prod_{j=m_2+1}^{q_2}\Gamma(1-d_j+t)\prod_{j=n_2+1}^{p_2}\Gamma(c_j-t)}$$

$$\times\frac{\prod_{j=1}^{n_3}\Gamma(1-e_j+s+t)}{\prod_{j=n_3+1}^{p_3}\Gamma(e_j-s-t)\prod_{j=1}^{q_3}\Gamma(1-f_j+s+t)}y^s z^t\,ds\,dt. \qquad (1\cdot1)$$

द्वारा अंकित किया है।

कंटूर L_1 S-तल पर है और $-i\infty$ से $+i\infty$ तक प्रसरित है और उसमें आवश्यकतानुसार लूप भी हैं जिससे कि $\Gamma(b_j-s), j=1, 2, \ldots, m_1$ के पोल कंटूर की दाई ओर और $\Gamma(1-a_j+s)$, $j=1,2,\ldots,n_1$ तथा $\Gamma(1-e_j+s+t, j=1, 2, \ldots, n_3$ के पोल बाई ओर स्थित हों। इसी प्रकार कंटूर L_2 t-तल पर है और $-i\infty$ से $+i\infty$ तक आवश्यकतानुसार-लूपों सहित प्रसारित है जिससे कि $\Gamma(d_j-t)$, $j=1, 2, \ldots, m_2$ के पोल कंटूर के दाई ओर तथा $\Gamma(1-e_j+s+t), j=1, 2, \ldots, n_3$ और $\Gamma(1-c_j+t)$, $j=1, 2, \ldots, n_2$ के पोल वाई ओर स्थित हों।

यदि $0\leqslant m_1+\leqslant q_1$, $0\leqslant m_2\leqslant q_2$, $0\leqslant n_1\leqslant p_1$, $0\leqslant n_2\leqslant p_2$, $0\leqslant n_3\leqslant p_3$ तो समाकल अभिसारी होगा यदि

$$(p_3+q_1+q_3+p_1)<2(m_1+n_1+n_3);\ (p_3+q_2+q_3+p_2)<2(m_2+n_2+n_3); \qquad (1\cdot2)$$

$$|\arg y|<[m_1+n_1+n_3-\tfrac{1}{2}(p_3+q_1+q_3+p_1)]\pi;\ |\arg z|<[m_2+n_2+n_3-\tfrac{1}{2}(p_3+q_2+q_3+p_2)]\pi$$

2. इस अनुभाग में निम्नांकित समाकलों को स्थापित करेंगे जो प्रसारों की उपपत्ति में आवश्यक होंगे :

$$\int_{-1}^{1}(1-x^2)^{\lambda-1}P\mu_\nu(x)\,G_{(p_1,p_2),p_3;(q_1,q_2),q_3}^{(m_1,m_2);(n_1,n_2),n_3}\left[\begin{matrix}y(1-x^2)^\delta\\ \\ z\end{matrix}\ \middle|\ \begin{matrix}(a_{p1});\ (c_{p2})\\ (e_{p3})\\ (b_{q1});\ (d_{q2})\\ (f_{q3})\end{matrix}\right]dx$$

$$=\frac{2^{\mu}\pi}{\delta\,\Gamma\left(\frac{2-\mu+\nu}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1-\mu-\nu}{2}\right)}G_{(p_1+2\delta,\,p_2),\,p_3;\,(q_1+2\delta,\,q_2),\,q_3}^{(m_1,\,m_2);\,(n_1+2\delta,\,n_2),\,n_3}$$

$$\left[\begin{array}{c|l} y & \triangle\left(\delta, 1-\lambda-\frac{\mu}{2}\right), \triangle\left(\delta, 1-\lambda+\frac{\mu}{2}\right), (a_{p1}); (c_{p2}) \\ & (e_{p3}) \\ z & (b_{q1}), \triangle\left(\delta, -\lambda-\frac{\nu}{2}\right), \triangle\left(\delta, 1-\lambda+\frac{\nu}{2}\right); (d_{q2}) \\ & (f_{q3}) \end{array}\right] \quad (2\cdot1)$$

जहाँ $2Re\,(\lambda+\delta_{bj})>|Re\,\mu|$, $j=1, 2, \ldots, m_1$. वैधता के अन्य प्रतिबन्ध (1·2) के ही समान हैं

$$\int_{-1}^{1} (1-x^2)^{\lambda-1}P^{\mu}_{\nu}(x)\; G^{(m_1, m_2); (n_1, n_2), n_3}_{(p_1, p_2), p_3; (q_1, q_2), q_3}\left[\begin{array}{c|l} y & (a_{p1}); (c_{p2}) \\ & (e_{p3}) \\ z(1-x^2)^{\delta} & (b_{q1}); (d_{q2}) \\ & (f_{q3}) \end{array}\right] dx$$

$$=\frac{2^{\mu}\pi}{\delta\Gamma\left(\frac{2-\mu+\nu}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1-\mu-\nu}{2}\right)}\; G^{(m_1, m_2); (n_1, n_2+2\delta), n_3}_{(p_1, p_2+2\delta), p_3; (q_1, q_2+2\delta), q_3}$$

$$\left[\begin{array}{c|l} y & (a_{p1}); \triangle(\delta, 1-\lambda-\mu/2), \triangle(\delta, 1-\lambda+\mu/2), (c_{p2}) \\ & (e_{p3}) \\ z & (b_{q1}); (d_{q2}), \triangle(\delta, -\lambda-\nu/2), \triangle(\delta, 1-\lambda+\nu/2) \\ & (f_{q3}) \end{array}\right] \quad (2\cdot2)$$

जहाँ $2\,Re\,(\lambda+\delta d_j)>|Re\,\mu|$, $j=1, 2, \ldots, m_2$; वैधता के अन्य प्रतिबन्ध वैसे ही हैं जैसे (1·2) में हैं

$$\int_{-1}^{1} (1-x^2)^{\lambda-1}P^{\mu}_{\nu}(x)\; G^{(m_1, m_2); (n_1, n_2), n_3}_{(p_1, p_2), p_3; (q_1, q_2), q_3}\left[\begin{array}{c|l} y(1-x^2)^{\delta} & (a_{p1}); (c_{p2} \\ & (e_{p3}) \\ z(1-x^2)^{\delta} & (b_{q1}); (d_{q2}) \\ & (f_{q3}) \end{array}\right] dx$$

$$=\frac{2^{\mu}\pi}{\delta\Gamma\left(\frac{2-\mu+\nu}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1-\mu+\nu}{2}\right)}\; G^{(m_1, m_2); (n_1, n_2), n_3+2\delta}_{(p_1, p_2), p_3+2\delta; (q_1, q_2), q_2+2\delta}$$

$$\left[\begin{array}{c|l} y & (ap_1); (c_{p2}) \\ & \triangle(\delta, 1-\lambda-\mu/2), \triangle(\delta, 1-\lambda+\mu/2), (e_{p3}) \\ z & (b_{q1}); (d_{q2}) \\ & (f_{q3}); \triangle(\delta, -\lambda-\nu/2), \triangle(\delta, 1-\lambda+\nu/2) \end{array}\right] \quad (2\cdot3)$$

जहाँ $2\, Re\,(\lambda+\delta b_j+\delta d_i) > |Re\,\mu|$, $j=1, 2, \ldots, m_1$; $i=1, 2, \ldots, m_2$. वैधता के अन्य प्रतिबन्ध (1·2) की ही भाँति हैं।

उपपत्ति : (2·1) को सिद्ध करने के लिये, G-फलन की तरह व्यक्त करने पर तथा समाकलन के क्रम को बदलने पर जो सन्निहित समाकलों के परम अभिसरण के कारण न्यायसंगत है हमें निम्न फल प्राप्त होगा :

$$\frac{1}{(2\pi i)^2}\int_{L_1}\int_{L_2}\frac{\prod_{j=1}^{m_1}\Gamma(b_j-s)\prod_{j=1}^{n_1}\Gamma(1-a_j+s)\prod_{j=1}^{m_2}\Gamma(d_j-t)\prod_{j=1}^{n_2}\Gamma(1-c_j+t)\prod_{j=1}^{n_3}\Gamma(1-e_j+s+t)}{\prod_{j=m_1+1}^{q_1}\Gamma(1-b_j+s)\prod_{j=n_1+1}^{p_1}(a_j-s)\prod_{j=m_2+1}^{q_2}\Gamma(1-d_j+t)\prod_{j=n_2+1}^{p_2}\Gamma(c_j-t)}$$

$$\times\frac{y^s z^t}{\prod_{j=n_3+1}^{p_3}\Gamma(e_j-s-t)\prod_{j=1}^{q_3}\Gamma(1-f_j+s+t)}\int_{-1}^{1}(1-x^2)^{\lambda+s\delta-1}\,P^{\mu}_{\nu}(x)\,dx\,ds\,dt$$

आन्तरिक समाकल का मान सूत्र [4, p. 316 (16)] की सहायता से निकालने पर गामा फलन के लिये [5, p. 4(11)] गुणन सूत्र प्रयुक्त करने पर

$$\frac{2^{\mu}\pi}{\delta\Gamma[(2-\mu+\nu)/2]\,\Gamma\left(\frac{1-\mu-\nu}{2}\right)}\frac{1}{(2\pi i)^2}$$

$$\int_{L1}\int_{L2}\frac{\prod_{j=1}^{m_1}\Gamma(b_j-s)\prod_{j=1}^{n_1}\Gamma(1-a_j+s)\prod_{j=1}^{m_2}\Gamma(d_j-t)}{\prod_{j=m_1+1}^{q_1}\Gamma(1-b_j+s)\prod_{j=n_1+1}^{p_1}\Gamma(a_j-s)\prod_{j=m_2+1}^{q_2}\Gamma(1-d_j+t)}$$

$$\times\frac{\prod_{j=1}^{n_2}\Gamma(1-c_j+t)\prod_{j=1}^{n_3}\Gamma(1-e_j+s+t)\prod_{r=0}^{\delta-1}\Gamma\left(\frac{\lambda+\mu/2+r}{\delta}+s\right)\prod_{r=0}^{\delta-1}\Gamma\left(\frac{\lambda-\mu/2+r}{\delta}+s\right)y^s z^t}{\prod_{j=n_2+1}^{p_2}\Gamma(c_j-t)\prod_{j=n_3+1}^{p_3}\Gamma(e_j-s-t)\prod_{j=1}^{q_3}\Gamma(1-f_j+s+t)\prod_{r=0}^{\delta-1}\Gamma\left(\frac{\lambda+\nu/2+r+1}{\delta}+s\right)\prod_{r=0}^{\delta-1}\Gamma\left(\frac{\lambda-\nu^2+r}{\delta}+s\right)}\,ds\,dt$$

(1·1) का उपयोग करने पर समाकल (2·1) सिद्ध हो जाता है।

उसी विधि से (2·2) तथा (2·3) समाकलों को सिद्ध किया जा सकता है।

3. प्रसार

वे प्रसार जिनकी स्थापना की जानी है, निम्न प्रकार हैं :—

$$(1-x^2)^{\lambda-1} G^{(m_1, m_2);\, (n_1, n_2),\, n_3}_{(p_1, p_2),\, p_3;\, (q_1, q_2),\, q_3}\left[\begin{matrix} y(1-x^2)^{\delta} \\ \\ z \\ \end{matrix}\;\middle|\; \begin{matrix} (a_{p_1});\, (c_{p_2}) \\ (e_{p_3}) \\ (b_{q_1});\, (d_{q_2}) \\ (f_{q_3}) \end{matrix}\right]$$

$$=\frac{2^{\mu-1}\pi}{\delta}\sum_{r=0}^{\infty}\frac{(r-\mu)!\,(2r+1)}{(r+\mu)!\,\Gamma\left(\frac{2-\mu+r}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1-\mu-r}{2}\right)}\,P_{\mu\nu}\,(x)$$

$$\times G^{(m_1, m_2);\, (n_1+2\delta,\, n_2),\, n_3}_{(p_1+2\delta, p_2),\, p_3;\, (q_1+2\delta,\, q_2),\, q_3}\left[\begin{matrix} y \\ \\ z \\ \\ \end{matrix}\;\middle|\; \begin{matrix} \triangle(\delta,\, 1-\lambda-\mu/2),\ \triangle(\delta,\, 1-\lambda+\mu/2),\ (a_{p_1});\, (c_{p_2}) \\ (e_{p_3}) \\ (b_{q_1}),\ \triangle(\delta,\, -\lambda-r/2),\ \triangle(\delta,\, 1-\lambda+r/2);\ (d_{q_2}) \\ (f_{q_3}) \end{matrix}\right] \tag{3·1}$$

जहाँ $2\,Re\,(\lambda+\delta b_j) > |Re\,\mu|$, $j=1, 2, \ldots, m_1$; वैधता के अन्य प्रतिबन्ध वही हैं जो (1·2) में हैं

$$(1-x^2)^{\lambda-1} G^{(m_1, m_2);\, (n_1, n_2),\, n_3}_{(p_1, p_2),\, p_3;\, (q_1, q_2),\, q_3}\left[\begin{matrix} y \\ \\ z(1-x^2)^{\delta} \\ \\ \end{matrix}\;\middle|\; \begin{matrix} (a_{p_1});\, (c_{p_2}) \\ (e_{p_3}) \\ (b_{q_1});\, (d_{q_2}) \\ (f_{q_3}) \end{matrix}\right]$$

$$=\frac{2^{\mu-1}\pi}{\delta}\sum_{r=0}^{\infty}\frac{(r-\mu)!\,(2r+1)}{(\mu+r)!\,\Gamma\left(\frac{2-\mu+r}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1-\mu-r}{2}\right)}P_{\mu\nu}\,(x)$$

$$\times G^{(m_1, m_2);\, (n_1,\, n_2)+2\delta),\, n_3}_{(p_1,\, p_2+2\delta),\, p_3;\, (q_1,\, q_2+2\delta),\, q_3}\left[\begin{matrix} y \\ \\ z \\ \\ \end{matrix}\;\middle|\; \begin{matrix} (a_{p_1});\ \triangle(\delta,\, 1-\lambda-\mu/2),\ \triangle(\delta,\, 1-\lambda+\mu/2,\, (c_{p_2}) \\ (e_{p_3}) \\ (b_{q_1});\ (d_{q_2}).\ \triangle(\delta,\, -\lambda-r/2),\ \triangle(\delta,\, 1-\lambda+r/2) \\ (f_{q_3}) \end{matrix}\right] \tag{3·2}$$

जहाँ $2\, Re\, (\lambda+\delta d_j), > | Re\, \mu |, j=1, 2, \ldots, m_2$; वैधता के अन्य प्रतिबन्ध वही हैं जैसे (1·2) में हैं

$$(1-x^2)^{\lambda-1} G \begin{matrix} (m_1. m_2); (n_1, n_2), n_3 \\ (p_1, p_2), p_3; (q_1, q_2), (q_3 \end{matrix} \left[\begin{matrix} y(1-x^2)^{\delta} \\ \\ z(1-x^2)^{\delta} \end{matrix} \left| \begin{matrix} (a_{p1}); (c_{p2}) \\ (e_{q3}) \\ (b_{q1}); (d_{q2}) \\ (f_{q3}) \end{matrix} \right. \right]$$

$$= \frac{2^{\mu-1}\pi}{\delta} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(r-\mu)!\ (2r+1)}{(r+\mu)!\ \Gamma\left(\frac{2-\mu+r}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1-\mu-r}{2}\right)} P_{\mu\nu}(x)$$

$$\times G \begin{matrix} (m_1, m_2); (n_1, n_2), n_3+2\delta \\ (p_1, p_2), p_3+2\delta; (q_1, q_2), q_3+2\delta \end{matrix} \left[\begin{matrix} y \\ \\ z \end{matrix} \left| \begin{matrix} (a_{p1}); (c_{p2}) \\ \triangle(\delta, 1-\lambda-\mu/2), \triangle(\delta, 1-\lambda+\mu/2)\ (e_{p3}) \\ (b_{q1}); (d_{q2}) \\ (f_{q3}), \triangle(\delta, -\lambda-r/2), \triangle(\delta, 1-\lambda+r/2) \end{matrix} \right. \right] \tag{3·3}$$

जहाँ $2\, Re\, (\lambda+\delta b_j+\delta d_i) > | Re\, \mu |, j=1, 2, \ldots, m_1; i=1, 2, \ldots, m_2$; वैधता के अन्य प्रतिबन्ध वही हैं जो (1·2) में हैं

$$(1-x^2)^{\lambda} G \begin{matrix} (m_1, m_2); (n_1, n_2), n_3 \\ (p_1, p_2)\, p_{,}; (q_3, q_2), q_3 \end{matrix} \left[\begin{matrix} y(1-x^2)^{\delta} \\ \\ z \end{matrix} \left| \begin{matrix} (a_{p1}); (c_{q2}) \\ (e_{p3}) \\ (b_{q1}); (d_{q2}) \\ (f_{q3}) \end{matrix} \right. \right]$$

$$= \frac{\pi}{\delta} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{r\, 2^r(\nu-r)!}{(\nu+r)!\ \Gamma\left(\frac{2-r+\nu}{2}\right)\left(\frac{1-r-\nu}{2}\right)} P_{\mu\nu}(x)$$

$$\times G \begin{matrix} (m_1, m_2); (n_1+2\delta, n_2), n_3 \\ (p_1+2\delta, p_2), p_3; (q_1+2\delta, q_2), q_3 \end{matrix} \left[\begin{matrix} y \\ \\ z \end{matrix} \left| \begin{matrix} \triangle(\delta, 1-\lambda-r/2), \triangle(\delta, 1-\lambda+r/2), (a_{p1}); (c_{p2}) \\ (e_{p3}) \\ (b_{q1}), \triangle(\delta, -\lambda-\nu/2), \triangle(\delta, 1-\lambda+\nu/2); (d_{q2} \\ (f_{q3}) \end{matrix} \right. \right] \tag{3·4}$$

वैधता के प्रतिबन्ध वे ही हैं जो (2·1) के लिये हैं

$$(1-x^2)^{\lambda} G \begin{matrix} (m_1, m_2); (n_1, n_2), n_3 \\ (p_1, p_2), p_3; (q_1, q_2), q_3 \end{matrix} \left[\begin{matrix} y \\ \\ z(1-x^2)^{\delta} \end{matrix} \left| \begin{matrix} (a_{p1}); (c_{p2}) \\ (e_{p3}) \\ (h_{q1}); (d_{q2}) \\ (f_{q3}) \end{matrix} \right. \right]$$

$$=\frac{\pi}{\delta}\sum_{r=0}^{\infty}\frac{r\,2^r\,(\nu-r)!}{(\nu+r)!\,\Gamma\left(\frac{2-r+\nu}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1-r-\nu}{2}\right)}\,P_{r\nu}\,(x)$$

$$\times G\begin{matrix}(m_1, m_2);\,(n_1, n_2+2\delta),\,n_3\\(p_1, p_2+2\delta),\,p_3;\,(q_1, q_2+2\delta),\,q_3\end{matrix}\left[\begin{matrix}y\\ \\z\\ \end{matrix}\left|\begin{matrix}(a_{p_1});\,\triangle(\delta,\,1-\lambda-r/2),\,\triangle(\delta,\,1-\lambda+r/2),\,(c_{p_2})\\(e_{p_3})\\(b_{q_1});\,(d_{q_2}),\,\triangle(\delta,\,-\lambda-\nu/2),\,\triangle(\delta,\,1-\lambda+\nu/2)\\(f_{q_3})\end{matrix}\right.\right]$$

(3·5)

वैधता के लिये प्रतिबन्ध ठीक वही हैं जो (2·2) के लिए हैं।

$$(1-x^2)^{\lambda}\,G\begin{matrix}(m_1, m_2);\,(n_1, n_2),\,n_3\\(p_1, p_2),\,p_3;\,(q_1, q_2),\,q_3\end{matrix}\left[\begin{matrix}y(1-x^2)^{\delta}\\ \\z(1-x^2)^{\delta}\\ \end{matrix}\left|\begin{matrix}(a_{p_1});\,(c_{p_2})\\(e_{p_3})\\(b_{q_1});\,(d_{q_2})\\(f_{q_3})\end{matrix}\right.\right]$$

$$=\frac{\pi}{\delta}\sum_{r=0}^{\infty}\frac{r\,2^r\,(\nu-r)!}{(\nu-r)!\,\Gamma\left(\frac{2-r+\nu}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1-r-\nu}{2}\right)}\,P_{r\nu}\,(x)$$

$$\times G\begin{matrix}(m_1, m_2);\,(n_1, n_2),\,n_3+2\delta\\(p_1, p_2);\,p_3+2\delta;\,(q_1, q_2),\,q_3+2\delta\end{matrix}\left[\begin{matrix}y\\ \\ \\ \end{matrix}\left|\begin{matrix}(a_{p_1});\,(c_{p_2})\\\triangle(\delta,\,1-\lambda-r/2),\,\triangle(\delta,\,1-\lambda+r/2),\,(e_{p_3})\\(b_{q_1});\,(d_{q_2})\\(f_{q_3}),\,\triangle(\delta,\,-\lambda-\nu/2,\,\triangle(\delta,\,1-\lambda+\nu/2)\end{matrix}\right.\right]$$

(3·6)

वैधता के लिये प्रतिबन्ध ठीक वही हैं जो (2·3) के लिए हैं।

उपपत्ति : (3·1) को सिद्ध करने के लिये, माना कि

$$f(x)=\lambda(1-x^2)^{\lambda-1}\,G\begin{matrix}(m_1, m_2);\,(n_1, n_2),\,n_3\\(p_1, p_2),\,p_3;\,(q_1, q_2),\,q_3\end{matrix}\left[\begin{matrix}y(1-x^2)^{\delta}\\ \\z\\ \end{matrix}\left|\begin{matrix}(a_{p_1});\,(c_{p_2})\\(e_{p_3})\\(b_{q_1});\,(d_{q_2})\\(f_{q_3})\end{matrix}\right.\right] \qquad (3\cdot7)$$

$$=\sum_{r=0}^{\infty} C_r P_{\mu_r}(x), \qquad -1<x<1$$

समीकरण (3·7) न्यायसंगत है क्यों कि $f(x)$ संतत है और विवृत अन्तराल $(-1, 1)$ में अनुवद्ध विचरण वाला है।

(3·7) में दोनों ओर $\rho_\nu^\mu(x)$ से गुणा करने पर तथा -1 से $+1$ तक x के प्रति समाकलित करने पर हमें

$$\int_{-1}^{1}(1-x^2)^{\lambda-1}P\mu_\nu(x)\, G_{(p_1,p_2),p_3;(q_1,q_2)q_3}^{(m_1,m_2);(n_1,n_2),n_3}\left[\begin{matrix} y(1-x^2)^\delta \\ \\ z \end{matrix}\middle|\begin{matrix}(a_{p1});(c_{p2})\\(e_{p3})\\(b_{p1});(d_{q2})\\(f_{q3})\end{matrix}\right]dx$$

$$=\sum_{r=0}^{\infty}C_r\int_{-1}^{1}P\mu_\nu(x)\,\rho_r^\mu(x)\,dx$$ प्राप्त होगा ।

अब (2·1) तथा लेगेण्ड्र फलनों की लाम्बिकता का उपयोग करते हुये [7, p. 324 (15·15)] अर्थात्

$$\int_{-1}^{1}P\mu_\nu(x)P\mu(x)\,dx=0 \qquad r\neq\nu$$

$$=\frac{2}{2r+1}\frac{(r+\mu)!}{(r-\mu)!}$$ यदि $r=\nu$

तो $$C_r=\frac{(r-\mu)!\,[(2r+1)/2]2^\mu\pi\delta^{-1}}{(r+\mu)!\,\Gamma\left(\frac{2-\mu+r}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1-\mu-r}{2}\right)}$$

$$\times G_{(p_1+2\delta,p_2),p_3;(q_1+2\delta,q_2),q_3}^{(m_1,m_2);(n_1+2\delta,n_2),n_3}\left[\begin{matrix} y\\ \\ z \end{matrix}\middle|\begin{matrix}\triangle(\delta,1-\lambda-\mu/2),\triangle(\delta,1-\lambda+\mu/2)(a_{p1});(c_{p2})\\(e_{p3})\\(b_{q1}),\triangle(\delta,-\lambda-/2),\triangle(\delta,1-\lambda+r/2);(d_{q2})\\(f_{q3})\end{matrix}\right] \tag{3·8}$$

(3·7) तथा (3·8) से सूत्र (3·1) सिद्ध हो जाता है ।

(3·2) तथा (3·3) सूत्र भी इसी प्रकार क्रमश: [7, p. 324 (15·15)] तथा (2·2) तथा (2·3) व्यवहृत करते हुये सिद्ध किये जाते हैं ।

(ii) (3·4) को सिद्ध करने के लिये माना कि

$$f(x)=(1-x^2)\,G_{(p_1,p_2),p_3;(q_1,q_2),q_3}^{(m_1,m_2);(n_1,n_2),n_3}\left[\begin{matrix} y(1-x^2)^\delta \\ \\ z \end{matrix}\middle|\begin{matrix}(a_{p1});(c_{p2})\\(e_{p3})\\(b_{q1});(d_{q2})\\(f_{q3})\end{matrix}\right] \tag{3·9}$$

$$=\sum_{r=0}^{\infty} C_r P_{r\mu}(x)$$

(3·9) विहित है क्योंकि $f(x)$ शतत है और $(-1, 1)$ अन्तराल में परिवद्ध विचरण वाला है।

(3·9) में दोनों ओर $(1-x^2)^{-1} P_{\mu\nu}(x)$ से गुणा करने पर, x के प्रति -1 से 1 तक समाकलित करने पर और लेगेण्ड्र फलन की लाम्बिकता का उपयोग करते हुये [4, p. 279, (30, 31)] अर्थात्

$$\int_{-1}^{1} (1-x^2)^{-1} P_{r\nu}(x) P_{\mu\nu}(x)\, dx, =0 \text{ यदि } r\neq\mu$$

$$=\frac{(\nu+r)!}{r(\nu-r)!} \text{ यदि } r=\mu$$

तथा (2·1) की सहायता से समीकरण (3·4) सिद्ध हो जाता है। समीकरण (3·5) तथा (3·6) को भी इसी प्रकार क्रमशः (2·2) तथा (2·3) की सहायता से सिद्ध कर सकते हैं।

4. विशिष्ट दशायें

(i) $m_2=q_2=1, n_2=n_3=p_3=p_2=q_3=0$ रखते हुये तथा बाजपेयी[3] के सूत्र का अर्थात्

$$G_{(p,\,0),\,0;\,(q,\,1),\,0}^{(m,\,1);\,(n,\,0),\,0}\left[\begin{matrix} x \\ \\ y \end{matrix}\middle|\begin{matrix} (a_p);\, - \\ - \\ (b_q);\, 0 \end{matrix}\right]=e^{-y}\, G_{p,\,q}^{m,\,n}\left[x\middle|\begin{matrix} (a_p) \\ \\ (b_q) \end{matrix}\right] \tag{4·1}$$

का उपयोग करते हुये हमें (3·4) से

$$(1-x^2)^{\lambda} \,.\, G_{p_1,\,q_1}^{m_1,\,n_1}\left[y(1-x^2)^{\delta}\middle|\begin{matrix} (a_{p1}) \\ \\ (b_{q1}) \end{matrix}\right]$$

$$=\frac{\pi}{\delta}\sum_{r=0}^{\infty}\frac{r\, 2^r(\nu-r)!}{(\nu+r)!\,\Gamma\left(\frac{2-r+\nu}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1-r-\nu}{2}\right)} P_{r\nu}(x)$$

$$\times G_{p_1+2\delta,\, q_1+2\delta}^{m_1,\, n_1+2\delta}\left[y\middle|\begin{matrix} \triangle(\delta, 1-\lambda-r/2),\ \triangle(\delta, 1-\lambda+r/2),\ (a_{p1}) \\ (b_{q1}),\ \triangle(\delta, -\lambda-\nu/2),\ \triangle(\delta,\ 1-\lambda+\nu/2) \end{matrix}\right] \tag{4·2}$$

प्राप्त होगा जहाँ

$$(p_1+q_1)<2(m_1+n_1);\ |\arg y|<[m_1+n_1-\tfrac{1}{2}(p_1+q_1)]\pi$$

(ii) ऊपर की तरह प्राचलों के विशिष्टीकरण से तथा (4·1) के उपयोग द्वारा हमें एक प्रसार प्राप्त होगा जिसे हाल ही में बाजपेयी[2] में (3·1) की विशिष्ट दशा के रूप में प्राप्त किया है।

(iii) (3·3) से दो चरों वाले G-फलन कों दो चरों वाले काम्पे द फेरी फलन में समानीत करने के लिये बाजपेयी[3] द्वारा प्रयुक्त सूत्र की सहायता लेते हुये अर्थात्

$$G^{(1,1);\,(m,m),\,l}_{(m,m),\,l;\,(p+1,p+1),\,n}\left[\begin{matrix}-x\\ \\ -y\\ \end{matrix}\left|\begin{matrix}(1-b_m);\,(1-c_m)\\ (1-a_l)\\ 0,\,(1-e_p);\,0,\,(1-f_p)\\ (1-d_n)\end{matrix}\right.\right]$$

$$=\frac{\prod_{j=1}^{l}\Gamma a_j\prod_{j=1}^{m}\Gamma b_j\prod_{j=1}^{m}\Gamma c_j}{\prod_{j=1}^{n}\Gamma d_j\prod_{j=1}^{p}\Gamma e_j\prod_{j=1}^{p}\Gamma f_j}\,F\left[\begin{matrix}l\\ m\\ n\\ p\end{matrix}\left|\begin{matrix}a_1,\,\ldots,\,a_l\\ b_1,\,c_1,\,\ldots,\,b_m,\,c_m\\ d_1,\,\ldots,\,d_n\\ e_1,\,f_1,\,\ldots,\,e_p,\,f_p\end{matrix}\right|\,x,\,y\right]$$

हमें

$$(1-x^2)^{\lambda-1}\,F\left[\begin{matrix}l\\ m\\ n\\ p\end{matrix}\left|\begin{matrix}a_1,\,\ldots,\,a_l\\ b_1,\,c_1\,\ldots,\,b_m,\,c_m\\ d_1,\,\ldots,\,d_n\\ e_1,\,f_1,\,\ldots,\,e_p,\,f_p\end{matrix}\right|\,y(1-x^2)^{\delta},\;z(1-x^2)^{\delta}\right]$$

$$=\frac{2^{\mu-1}\pi}{\delta}\sum_{r=0}^{\infty}\frac{(r-\mu)!\,(2r+1)\prod_{i=0}^{\delta-1}\Gamma\left(\frac{\lambda+\mu/2+i}{\delta}\right)\prod_{i=0}^{\delta-1}\Gamma\left(\frac{\lambda-\mu/2+i}{\delta}\right)}{(r+\mu)!\,\Gamma\left(\frac{2-\mu+r}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1-\mu-r}{2}\right)\prod_{i=0}^{\delta-1}\left[\Gamma\left(\frac{1+\lambda+r/2+i}{\delta}\right)\Gamma\left(\frac{\lambda-r/2+i}{\delta}\right)\right]}$$

$$\times P_{\mu_r}(x)\,F\left[\begin{matrix}l+2\delta\\ m\\ n+2\delta\\ p\end{matrix}\left|\begin{matrix}\triangle(\delta,\,\lambda+\mu/2),\,\triangle(\delta,\,\lambda-\mu/2),\,a_1,\,\ldots,\,a_l\\ b_1,\,c_1,\,\ldots,\,b_m,\,c_m\\ d_1,\,\ldots,\,d_n,\,\triangle(\delta,\,1+\lambda+r/2),\,\triangle(\delta,\,\lambda-r/2)\\ e_1,\,f_1,\,\ldots\ldots,\,e_p,\,f_p\end{matrix}\right|\,y,\,z\right]$$

प्राप्त होगा जहाँ $2\,Re\,\lambda>|\,Re\,\mu\,|$; $p+n<l+m+1$, $|\arg y|<\frac{1}{2}(l+m+1-p-n)\pi$; $|\arg z|<\frac{1}{2}(l+m+1-p-n)\pi$

(iv) इसी प्रकार से बढ़ते हुये (2·6) से हम

$$(1-x^2)^{\lambda} F\left[\begin{array}{l|l} l & a_1, \ldots, a_l \\ m & b_1, c_1, \ldots, b_m, c_m \\ n & d_1, \ldots, d_n \\ p & e_1, f_1, \ldots, e_p, f_p \end{array}\middle| y(1-x^2)^{\delta}, z(1-x^2)^{\delta}\right]$$

$$=\sum_{r=0}^{\infty}\frac{r\, 2^r(\nu-r)!\prod_{i=0}^{\delta-1}\Gamma\left(\frac{\lambda+r/2+i}{\delta}\right)\prod_{i=0}^{\delta-1}\Gamma\left(\frac{\lambda-r/2+i}{\delta}\right)}{(\nu+r)!\,\Gamma\left(\frac{2-r+\nu}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1-r-\nu}{2}\right)\prod_{i=0}^{\delta-1}\left[\Gamma\left(\frac{1+\lambda+\nu/2+i}{\delta}\right)\Gamma\left(\frac{\lambda-\nu/2+i}{\delta}\right)\right.}$$

$$\times P_{r\nu}(x) F\left[\begin{array}{c|l} l+2\delta & \triangle(\delta, \lambda+r/2), \triangle(\delta, \lambda-r/2), a_1, \ldots, a_l \\ m & b_1, c_1, \ldots\ldots, b_m, c_m \\ n+2\delta & d_1, \ldots, d_n, \triangle(\delta, 1+\lambda+\nu/2), \triangle(\delta, \lambda-\nu/2) \\ p & e_1, f_1, \ldots, e_p, f_p \end{array}\middle| y, z\right]$$

प्राप्त करेंगे जहाँ

$$p+n>l+m+1,$$

$$|\arg y|<(l+m+1-p-n)\pi/2$$

$$|\arg z|<(l+m+1-p-n)\pi/2$$

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखक रीजनल इंजीनियरी कालेज, कुरुक्षेत्र के डा० एस० डी० बाजपेयी का आभारी है जिन्होंने इस शोध पत्र की तैयारी में मार्ग दर्शन किया। वह अपने प्रिंसिपल डा० डी० एस० जोशी का भी कृतज्ञ है जिन्होंने कार्य की सुविधा प्रदान की ।

निर्देश

1. अग्रवाल, आर० पी० । **प्रोसी० नेश० इंस्टी० साइंस, इंडिया**, 1965, **31(A)**, 536-546.

2. बाजपेयी, एस० डी० । **वही, 35** (**परिशिष्ट** 1)

3. वही । **(प्रकाशनार्थ प्रेषित)**

4. एर्डेल्यी, ए० । Tables of Integral Transforms. **भाग** 2 **मैकग्राहिल**, 1954.

5. वही । Higher Transcendental functions, **भाग I**, **मैकग्राहिल,** 1953

6. शर्मा, बी० एल० । Ann. Soc. Sci. Bruxelles, Ser I, 1965, **79-1**, 26-40

7. व्हिटेकर, ई० टी० तथा वाट्सन, जी० एम० । A Course of Modern Analysis. **कैम्ब्रिज यूनिवर्सिटी प्रेस,** 1965

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14, No. 2, April, 1971, Pages 89-100

लारिसेला फलन F_A तथा F_C वाले समाकल

वी० एल० देशपाण्डे
जी० एस० इंस्टीच्यूट ग्राफ टेक्नालॉजी एण्ड साइंस, इंदौर

[प्राप्त--जनवरी 15, 1970]

प्रस्तुत शोधपत्र का उद्देश्य सार्वीकृत हाइपरज्यामितीय बहुपदी तथा लारिसेला फलन F_A या F_C के गुणनफल से सम्बन्धी लैपलास प्रकार के समाकलों का मान ज्ञात करना है। इन समाकलों का मान ज्ञात करने के उद्देश्य से लैपलास परिवर्त सम्बन्धी एक प्रमेय की स्थापना की गई है और कई विशिष्ट दशायें प्राप्त की गई हैं।

इन फलों की उपयोगिता दो चरों वाले व्हिटेकर फलन सम्बन्धी समाकलों को प्राप्त करने में है जिनका व्यावहारिक महत्व है।

Absract

Integrals involving Lauricella function F_A and F_C. *By* V. L. Deshpande, G. S. Institute of Technology and Science, Indore.

The object of the paper is to evaluate the Laplace type integrals involving the product of the generalised hypergeometric polynomial and the Lauricella function F_A or F_C. A theorem on Laplace transform is established to evaluate these integrals. Several particular cases have been obtained.

The importance of these results lies in obtaining integrals involving Whittaker function of two variables which are of practical importance.

1. उपपत्ति के लिये हमें निम्नांकित सूत्रों की ग्रावश्यकता पड़ेगी

[1, p. 14, 126] से

$$F_2(\alpha, \beta, \beta'; \gamma, \gamma'; x, y) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha)_{m+n} \cdot (\beta)_m \cdot (\beta')_n \cdot x^m \cdot y^n}{(\gamma)_m \cdot (\gamma')_n \quad m!\, n!} \tag{1·1}$$

$|x|+|y|<1$ तथा इसकी संगमी दशा को

$$\psi_2(\alpha; \gamma, \gamma'; x, y) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha)_{m+n} \cdot x^m \cdot y^n}{(\gamma)_m \cdot (\gamma')_n\, m!\, n!} \tag{1·2}$$

द्वारा व्यक्त करते हैं। [1, p. 132] द्वारा

$M_{k,\mu,\nu}(x,y)=x^{\mu+1/2}.y^{\nu+1/2}.e^{-x-y/2}.\psi_2\ \mu+\nu-k+1, 2\mu+1, 2\nu+1, x,y)$ जहाँ $M_{k,\mu,\nu}(x,y)$ दो चरों वाला व्हिटेकर फलन है। (1·3)

इस शोधपत्र में फलन के लैपलास परिवर्त को सर्वत्र

$$\psi(p)=\int_0^\infty e^{-pt}.f(t)\ dt.$$

समीकरण द्वारा व्यक्त करेंगे और इसे

$$\psi(p)\doteq f(t)$$

द्वारा प्रदर्शित करेंगे जहाँ $\triangle(\delta,-n)$ संकेत से $\frac{-n}{\delta}, \frac{-n+1}{\delta}, \ldots\ldots, \frac{-n+\delta-1}{\delta}$ प्राचलों का समूह; $a_{(p)}$ से $a_1, a_2, \ldots, a_p$ का; $m_{(n)}-k_{(n)}$ से $m_1-k_1, m_2-k_2, \ldots m_n-k_n$ का तथा $\Gamma(\alpha\pm\beta)$ से $\Gamma(\alpha+\beta).\Gamma(\alpha-\beta)$ का बोध होता है।

2. प्रमेय :

यदि
$$\psi(p)\doteq f(t) \tag{2·1}$$
तथा
$$g(p)\doteq h(t) \tag{2·2}$$
तो
$$\int_0^\infty e^{-\alpha t}.\psi(t+p)\frac{d}{dt}h(t)\ dt=\int_0^\infty e^{-pt}.(t+\alpha).g(t+\alpha)f(t)\ dt \tag{2·3}$$
यदि
$$Re\ (p+\alpha)>0, Re\ (\alpha)>0 \text{ तथा } h(0)=0.$$

उपपत्ति :– (2·2) की सहायता से यह सिद्ध किया जा सकता है कि $(p+\alpha)g(p+\alpha)\doteq e^{-\alpha t}.\frac{d}{dt}.h(t)\ h(0)=0, Re\ (p+\alpha)>0$

तो
$$e^{-ap}(p+\alpha).g(p+\alpha)\doteq e^{-\alpha(t-a)}\frac{d}{dt}h(t-a).H(t-a) \tag{2·4}$$

$h(0)=0, Re\ (p+\alpha)>0$, तथा $H(t)$ एक हीवसाइड का इकाई फलन है।

(2·1) तथा (2·4) में लैपलास परिवर्त के पार्सेवाल-गोल्डस्टाइन प्रमेय का सम्प्रयोग करने से

$$\int_0^\infty e^{-\alpha(t-a)}\psi(t).\frac{d}{dt}h(t-a).H(t-a)\ dt=\int_0^\infty e^{-at}.(t+\alpha).g(t+\alpha).f(t)\ dt$$

समाकल के बाईं ओर $a=p$ तथा $t-p=x$ रखने से अभीष्ट फल (2·3) की प्राप्ति होती है।

3. इस अनुभाग में हम निम्नांकित दो फलों को सिद्ध करेंगे:—

$$\int_0^\infty e^{-\alpha t}\cdot(t)^{\sigma-1}\cdot\left(t+p+\tfrac{1}{2}\sum_1^n C_j\right)^{-\beta-\sum_1^n m_j}\cdot{}_{p'+\delta+1}F_{q+1}\left[\begin{matrix}\triangle(\delta,-m\delta),\ a_{(p')},\ \sigma/k+1 \\ b_{(q)},\ \frac{\sigma}{k}\end{matrix};\mu(t)^k\right].$$

$$\cdot F_A\left(\beta+\sum_1^n m_j,\ m_{(n)}-k_{(n)},\ 2m_{(n)},\ \frac{C_{(n)}}{t+p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j}\right)dt$$

$$=\frac{1}{(\sigma)}\sum_{r=0}^{m}\frac{\prod_{i=0}^{\delta-1}\left(\frac{-m\delta+i}{\delta}\right)_r(a_{(p')})_r\,\Gamma(\sigma+kr+1)(\mu)^r}{r!\,(b_{(q)})_r(\alpha)^{\sigma+kr}}$$

$$\sum_{S=0}^{\infty}\frac{(\sigma+kr)_S\left(\beta+\sum_1^n m_j\right)_S(-1)^S}{S!\,(\alpha)^S\cdot\left(p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j\right)^{\beta+\sum_1^n m_j+S}}$$

$$\times F_A\left(\beta+\sum_1^n m_j+s,\ m_{(n)}-k_{(n)},\ 2m_{(n)},\ \frac{C_{(n)}}{p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j}\right)\qquad(3\cdot1)$$

जो $Re\left(\beta+\sum_1^n m_j\right)>0$, $Re\left(p\pm\frac{1}{2}\sum_1^n C_j\right)>0$, $Re\,(p+\alpha)>0$, $Re\,(\alpha)>0$, $\sigma=(\delta-1)m\delta+\lambda$ तथा $Re\,(\sigma)>1$ या $Re\,(\sigma)+km>1$ के लिये k के + या --पूर्णांक होने के अनुसार वैध है ।

$$\int_0^\infty e^{-\alpha t}\cdot(t)^{\sigma-1}\cdot(t+p)^{-\sum_1^n \nu_i-\beta+\frac{1}{2}}\cdot{}_{p'+\delta+1}F_{q+1}\left[\begin{matrix}\triangle(\delta,-m\delta),\ a_{(p')},\ \frac{\sigma}{k}+1, \\ b_{(q)},\ \frac{\sigma}{k}\end{matrix}\ \mu(t)^k\right]$$

$$\times\cdot F_C\left[\tfrac{1}{2}\left(\beta+\sum_1^n \nu_i+\tfrac{1}{2}\right),\ \tfrac{1}{2}\left(\beta+\sum_1^n \nu_i-\tfrac{1}{2}\right),\ 1+\nu_{(n)},\ \frac{-\alpha^2_{(n)}}{(t+p)^2}\right]dt$$

$$=\frac{1}{(\sigma)}\sum_{r=0}^{m}\frac{\prod_{i=0}^{\delta-1}\left(\frac{-m\delta+i}{\delta}\right)_r(a_{(p')})_r\,\Gamma(\sigma+kr+1)(\mu)^r}{r!\,(b_{(q)})_r(\alpha)^{\sigma+kr}}$$

$$\times \sum_{S=}^{\infty} \frac{(\sigma+kr)_S(\beta+\sum_1^r \nu_i-\frac{1}{2})_S\,(-1)^S}{S!\,(a)^S\,.\,(p)\,\sum_1^n \nu_i+\beta+S-\frac{1}{2}}$$

$$\times F_C\left[\tfrac{1}{2}(\beta+S+\sum_1^n \nu_i+\tfrac{1}{2}),\ \tfrac{1}{2}(\beta+S+\sum_1^n \nu_i-\tfrac{1}{2}),\ 1+\nu_{(n)},\ \frac{-a^2_{(n)}}{p^2}\right] \quad (3{\cdot}2)$$

जो $(\beta+\sum_1^n \nu_i\pm\frac{1}{2})>0$, $Re\,(p)>\Sigma\,|\,I_m(a_i)\,|$, $Re\,(p+a)>0$, $Re\,(a)>0$, $\sigma=(\delta-1)m\delta+\lambda$ तथा $Re\,(\sigma)>|$ या $Re\,(\sigma)+km>1$ के लिये k के + या − पूर्णांक होने के अनुसार वैध है ।

उपपत्ति : [2, p. 216] से

$$f(t)=(t)^{\beta-1}\prod_1^n M_{kj,\,mj-1/2}(C_jt)$$

$$\doteqdot \prod_1^n (C_j)^{m_j}\Gamma(\beta+\sum_1^n m_j)(p+\tfrac{1}{2}\sum_1^n C_j)^{-\beta-\sum_1^n m_j}$$

$$\times F_A\left(\beta+\sum_1^n m_j,\ m_{(n)}-k_{(n)},\ 2m_{(n)},\ \frac{C_{(n)}}{p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j}\right)=\psi(p) \quad (3{\cdot}3)$$

$$Re\,(\beta+\sum_1^n m_j)>0,\ Re\,(p\pm\tfrac{1}{2}\sum_1^n C_j)>0.$$

यह भी दिखाया जा सकता है कि

$$h(t)=(t)^{\sigma}\,.\,{}_{p'+\delta}F_q\left[\begin{matrix}\triangle(\delta,\ -m\delta),\ a_{(p')}, \\ b_{(q)},\end{matrix}\ \mu t^k\right]$$

$$\doteqdot \sum_{r=0}^{m} \frac{\prod_{i=0}^{\delta-1}\left(\frac{-m\delta+i}{\delta}\right)_r (a_{(p')})_r\Gamma(\sigma+kr+1)\,(\mu)^r}{r!\,(b_{(q)})_r(p)^{\sigma+kr}+1}=g(p) \quad (3{\cdot}4)$$

तथा

$$\frac{d}{dt}\,h(t)=(\sigma)(t)^{\sigma-1}{}_{p'+\delta+1}F_{q+1}\left[\begin{matrix}\triangle(\delta,\ -m\delta),\ a_{(p')},\ \frac{\sigma}{k}+1, \\ b_{(q)},\ \frac{\sigma}{k},\end{matrix}\ \mu t^k\right] \quad (3{\cdot}5)$$

जो $\sigma=(\delta-1)m\delta+\lambda$ तथा $Re\ (\sigma)>1$ या $Re\ (\sigma)+km>1$ के लिये k के + या − पूर्णांक होने के अनुसार वैध है।

(3·3) में से (2·3) में $f(t)$, $\psi(t)$ के मान रखने पर तथा सूत्र (3·4) तथा (3·5) का उपयोग करने पर निम्नांकित प्राप्त होगा:

$$\int_0^\infty e^{-\alpha t} \cdot \left(t+p+\tfrac{1}{2}\sum_1^n C_j\right)^{-\beta-\sum_1^n m_j} \cdot (t)^{\sigma-1}.$$

$$\qquad {}_{p'+\delta+1}F_{q+1}\left[\begin{matrix}\triangle(\delta,\ -m\delta),\ a_{(p')},\ \frac{\sigma}{k}+1, \\ b_{(q)},\ \frac{\sigma}{k},\end{matrix}\ \mu t^k\right]$$

$$\times F_A\left[\beta+\sum_1^n m_j,\ m_{(n)}-k_{(n)},\ 2m_{(n)},\ \frac{C_{(n)}}{t+p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j}\right] dt$$

$$=\frac{1}{\prod_1^n (C_j)^{m_j}\Gamma(\beta+\sum_1^n m_j)\ (\sigma)} \sum_{r=0}^{m} \frac{\prod_{i=0}^{\delta-1}\left(\frac{-m\delta+i}{\delta}\right)_r (a_{(p')})_r \Gamma(\sigma+kr+1)(\mu)^r}{\nu!\ (b_{(q)})_r}$$

$$\times\int_0^\infty e^{-pt} \cdot (t+\alpha)^{-\sigma-kr}\ (t)^{\beta-1} \cdot \prod_1^n M_{kj,\ m_j-\frac{1}{2}}(C_j t)\ dt$$

अब $\qquad (t+\alpha)^{-\sigma-kr}=(\alpha)^{-\sigma-kr}\sum_{S=0}^{\infty}\frac{(\sigma+kr)_S(t)^S}{S!\,(-\alpha)^S},\ |\ t/\alpha\ |<1,$

सूत्र का प्रयोग करने पर तथा (3·3) के साथ दाईं ओर के समाकल का मान ज्ञात करने पर (3·1) फल की प्राप्ति होती है।

[3, p. 162] से

$$f(t)=(t)^{\beta-3/2}\prod_1^n \mathcal{J}_{\nu_i}(a_i t)$$

$$=\frac{(2)^{\beta-3/2}\Gamma\{\frac{1}{2}(\beta+\sum_1^n \nu_i\pm\frac{1}{2})\}\ \prod_1^n (a_i)^{\nu_i}}{\sqrt{\pi}\cdot\prod_1^n \Gamma(1+\nu_i)\cdot(p)^{\Sigma\nu_i+\beta-1/2}}$$

$$\times F_C\left[\tfrac{1}{2}(\beta+\sum_1^n \nu_i+\tfrac{1}{2}),\ \tfrac{1}{2}(\beta+\sum_1^n \nu_i-\tfrac{1}{2}),\ 1+\nu_{(n)},\ \frac{-a^2_{(n)}}{p^2}\right]=\psi(p) \qquad (3\cdot6)$$

$$Re\,(\beta+\sum_{1}^{n} \nu_i \pm \tfrac{1}{2})>0,\;\; Re\,(p)>\sum_{1}^{n} |\, I_m(a_i)\,|\,.$$

(3·6) से (2·3) में $f(t)$, $\psi(t)$ के मान रखने पर, (3·4) तथा (3·5) से $d/dt\, h(t)$ के मान रखने पर तथा ऊपर की तरह बढ़ने पर (3·2) को सरलता से प्राप्त किया जा सकता है।

4. विशिष्ट दशायें

(a) $n=2$, होने पर (3·1) ऐपेल फलन F_2 सम्बन्धी समाकल में निम्न प्रकार से घटित होता है :

$$\int_0^\infty e^{-\alpha t}\,.\,(t)^{\sigma-1}\,.\,(t+\lambda_1)^{-\beta-m_1-m_2}\;{}_{p'+\delta+1}F_{q+1}\left[\begin{matrix}\triangle(\delta,\,-m\delta),\;\; a_{(p')},\;\; \frac{\sigma}{k}+1, \\ b_{(q)},\, \frac{\sigma}{k}\,,\end{matrix}\;\; \mu t^k\right]$$

$$\times F_2\left[\beta+m_1+m_2,\; m_1-k_1,\; m_2-k_2,\; 2m_1,\; 2m_2,\; \frac{C_1}{t+\lambda_1},\; \frac{C_2}{t+\lambda_1}\right] dt$$

$$=\frac{1}{(\sigma)}\sum_{r=0}^{m}\frac{\prod_{i=0}^{\delta-1}\left(\frac{-m\delta+i}{\delta}\right)_r\,(a_{(p')})_r\,\Gamma(\sigma+kr+1)\,(\mu)^r}{r!\,(b_{(q)})_r\,(a)^{\sigma+kr}}\;\sum_{S=0}^{\infty}\frac{(\sigma+kr)_S(\beta+m_1+m_2)_S(-1)^S}{S!\,(a)^S\,.\,(\lambda_1)^{\beta+m_1+m_2+S}}$$

$$\times F_2\left[\beta+m_1+m_2+S,\; m_1-k_1,\; m_2-k_2,\; 2m_1,\; 2m_2,\; \frac{C_1}{\lambda_1},\; \frac{C_2}{\lambda_2}\right] \qquad (4\cdot1)$$

जिसके प्रतिबन्ध हैं :

$$\left.\begin{matrix} Re\,(\beta+m_1+m_2)>0,\; Re\,[p\pm\tfrac{1}{2}(C_1+C_2)]>0,\; Re\,(p+a)>0 \\ Re\,(a)>0,\; \lambda_1=p+\tfrac{1}{2}(C_1+C_2),\; \sigma=(\delta-1)m\delta+\lambda \\ \text{तथा}\quad Re\,(\sigma)>1 \text{ या } Re\,(\sigma)+km>1\; k \text{ के } + \text{ या } - \text{ पूर्णांक होने के अनुसार} \end{matrix}\right\} \qquad (4\cdot2)$$

(1·2) तथा (1·3), का उपयोग करने पर (4·1) दो चरों वाले व्हिटेकर फलन सम्बन्धी समाकल में घटित हो जाता है :

$$\int_0^\infty e^{-\alpha t+c_1+C_2/t+\lambda_1}(t)^{\sigma-1}\,.\,(t+\lambda_1)^{-\beta}\,.\;{}_{p'+\delta+1}F_{q+1}\left[\begin{matrix}\triangle(\delta,\,-m\delta),\, a_{(p')}),\;\; \frac{\sigma}{k}+1, \\ b_{(q)},\, \frac{\sigma}{k}\,,\end{matrix}\;\; \mu t^k\right].$$

$$M_{-\beta,\,\frac{2m_1-1}{2},\,\frac{2m_2-1}{2}}\left(\frac{C_1}{t+\lambda_1},\; \frac{C_2}{t+\lambda_2}\right) dt$$

$$=\frac{e^{C_1+C_2/\lambda_1}}{(\sigma)}\sum_{r=0}^{m}\frac{\prod_{i=0}^{\delta-1}\left(\frac{-m\delta+i}{\delta}\right)_r (a_{(p')})_r\Gamma(\sigma+kr+1)(\mu)^r}{r!\,(b_{(q)})_r(\alpha)^{\sigma+kr}}\sum_{S=0}^{\infty}\frac{(\sigma+kr)_S(\beta+m_1+m_2)_S}{S!\,(\alpha)^S\,.\,(\lambda_1)^{\beta+S}}$$

$$\times(-1)^S\,.\,M_{-\beta-S},\frac{2m_1-1}{2},\ \frac{2m_2-1}{2}\left(\frac{C_1}{\lambda_1},\ \frac{C_2}{\lambda_1}\right)$$

जो (4·2) प्रतिबन्धों के अन्तर्गत न्यायसंगत है।

(*b*) (3·1), में $\delta=\mu=k=1$, $a_1=\lambda$, $b_1=\lambda+1$ रखने पर तथा निम्नांकित फल का व्यवहार करने पर

$$\frac{(\lambda)_r(\lambda+r)_S\,.\,\Gamma(\lambda+r+1)}{\lambda\,(\lambda+1)_r}=\Gamma(\lambda+S)\,.\,(\lambda+S)_r;$$

हमें प्राप्त होगा:—

$$\int_0^\infty e^{-\alpha t}\,.\,(t+p+\tfrac{1}{2}\sum_1^n C_j)^{-\beta-\sum_1^n m_j}(t)^{\lambda-1}\,{}_{p'}F_{q-1}\left[\begin{matrix}-m,\ a_2,\ \ldots,\ a_{p'}\\ b_2,\ \ldots,\ b_q,\end{matrix}\ t\right]$$

$$\times F_A\left[\beta+\sum_1^n m_j,\ m_{(n)}-k_{(n)},\ 2m_{(n)},\ \frac{C_{(n)}}{t+p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j}\right]dt$$

$$=\sum_{r=0}^{m}\frac{(-m)_r(a_2)_r\ldots(a_{p'})_r}{r!\,(b_2)_r\ldots(b_q)_r(\alpha)^{\lambda+r}}\sum_{S=0}^{\infty}\frac{\Gamma(\lambda+S)\,.\,(\lambda+S)_r(\beta+\sum_1^n m_j)_S(-1)^S}{S!\,(\alpha)^S\,.\,(p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j)^{\beta+\sum_1^n m_j+S}}$$

$$\times F_A\left(\beta+\sum_1^n m_j+S,\ m_{(n)}-k_{(n)},\ 2m_{(n)},\ C_{(n)}/p+\tfrac{1}{2}\sum_1^n C_j\right).$$

संकलन के क्रम को परस्पर बदलने तथा r श्रेणी का योग करने पर

$$\int_0^\infty e^{-\alpha t}\,.\,(t+p+\tfrac{1}{2}\sum_1^n C_j)^{-\beta-\sum_1^n m_j}(t)^{\lambda-1}\,{}_{p'}F_{q-1}\left[\begin{matrix}-m,\ a_2\ \ldots,\ a_{p'},\\ b_2,\ \ldots,\ b_q,\end{matrix}\ t\right]$$

$$\times F_A\left(\beta+\sum_1^n m_j,\ m_{(n)}-k_{(n)},\ 2m_{(n)},\ \frac{C_{(n)}}{t+p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j}\right)dt$$

$$=\sum_{S=0}^{\infty}\frac{(\beta+\sum_1^n m_j)_S\Gamma(\lambda+S)\,.\,(-1)^S}{S!\,(a)^{\lambda+S}(p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j)^{\beta+\sum_1^n m_j+S}}\;{}_{p'+1}F_{q-1}\left[\begin{matrix}-m, a_2, \ldots, a_{p'}, \lambda+S, \frac{1}{a}\\ b_2, \ldots, -b_q,\end{matrix}\right]$$

$$\times F_A\left[\beta+\sum_1^n m_j+S,\; m_{(n)}-n_{(n)},\; 2m_{(n)},\; \frac{C_{(n)}}{p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j}\right] \qquad (4\cdot3)$$

$$\left.\begin{matrix}Re\ (\lambda)>1,\ Re\ (\beta+\sum_1^n m_j)>0,\ (p\pm\frac{1}{2}\sum_1^n C_j)>0\\ Re\ (p+a)>0,\ Re\ (a)>0.\end{matrix}\right\} \qquad (4\cdot4)$$

(i) (4·3) में $a_2=m+\alpha'+\beta'+1$, $b_2=1+\alpha'$, $b_3=\frac{1}{2}$ रखने से हमें सार्वीकृत सिस्टर सेलीन बहुपदी सम्बन्धी समाकल निम्न रूप में प्राप्त होता है जिसके प्रतिबन्ध (4·4) के अनुसार हैं :

$$\int_0^\infty e^{-\alpha t}\,.\,(t+p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j)^{-\beta-\sum_1^n m_j}\,.\,(t)^{\lambda-1} f_m^{(\alpha'\beta'}\left[\begin{matrix}a_3, \ldots, a_{p'},\\ b_4, \ldots, b_q, t\end{matrix}\right]$$

$$\times F_A\left(\beta+\sum_1^n m_j,\; m_{(n)}-k_{(n)},\; 2m_{(n)},\; \frac{C_{(n)}}{t+p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j}\right) dt$$

$$=\sum_{S=0}^{\infty}\frac{(\beta+\sum_1^n m_j)_S\Gamma(\lambda+S)\,.\,(-1)^S}{S!\ (a)^{\lambda+S}(p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j)^{\beta+\sum_1^n m_j+S}}\; f_m^{(\alpha',\beta')}\left[\begin{matrix}a_3, \ldots, a_{p'}, \lambda+S, \frac{1}{a}\\ b_4, \ldots, b_q,\end{matrix}\right]$$

$$\times F_A\left(\beta+\sum_1^n m_j+S,\; m_{(n)}-k_{(n)},\; 2m_{(n)},\; \frac{C_{(n)}}{p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j}\right)$$

(ii) $p'=q=3$, $a_2=m+\alpha'+\beta'+1$, $a_3=\rho$, $b_2=1+\alpha'$, $b_3=\sigma$, रखने पर (4·3) एक सार्वीकृत राइस के बहुपदी सम्बन्धी समाकल में प्रतिबन्ध (4·4) के अन्तर्गत इस प्रकार से घटित हो जाता है :

$$\int_0^\infty e^{-\alpha t} \cdot \left(t+p+\tfrac{1}{2}\sum_1^n C_j\right)^{-\beta-\sum_1^n m_j} (t)^{\lambda-1} \cdot H_m^{(\alpha',\beta')}(\rho, \sigma, t)$$

$$\times F_A\left(\beta+\sum_1^n m_j,\ m_{(n)}-k_{(n)},\ 2m_{(n)},\ \frac{C_{(n)}}{t+p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j}\right) dt$$

$$=\frac{(1+a')_m}{m!} \sum_{S=0}^{\infty} \frac{(\beta+\sum_1^n m_j)_S\, \Gamma(\lambda+S) \cdot (-1)^S}{S!\ (a)^{\lambda+S}(p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j)^{\beta+\sum_1^n m_j+S}}$$

$$\times {}_4F_2\left[\begin{matrix}-m,\ m+\alpha'+\beta'+1,\ \rho,\ \lambda+S, & 1\\ 1+\alpha',\ \sigma, & a\end{matrix}\right]$$

$$\times F_A\left(\beta+\sum_1^n m_j+S,\ m_{(n)}-k_{(n)},\ 2m_{(n)},\ \frac{C_{(n)}}{p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j}\right)$$

(c) यदि $\delta=2,\ k=-2,\ a_1=\dfrac{2m+\lambda}{-2},\ b_1=\dfrac{2m+\lambda-2}{-2}$

तथा
$$\frac{\Gamma(2m+\lambda+1-2r)\left(\frac{2m+\lambda}{-2}\right)_r (2m+\lambda-2r)S}{(2m+\lambda)\cdot\left(\frac{2m+\lambda-2}{-2}\right)_r}$$

$$=\frac{\Gamma(2m+\lambda+S)}{2^{2r}\left(\frac{1-2m-\lambda-S}{2}\right)_r\left(\frac{2-2m-\lambda-S}{2}\right)_r}$$

सूत्र का व्यवहार किया जाय तो (3·1) से हमें

$$\int_0^\infty e^{-\alpha t} \cdot \left(t+p+\tfrac{1}{2}\sum_1^n C_j\right)^{-\beta-\sum_1^n m_j} \cdot (t)^{2m+\lambda-1}$$

$$\cdot\ {}_{p'+1}F_{q-1}\left[\begin{matrix}-m,\ -m+\frac{1}{2},\ a_2,\ \ldots,\ a_p', & \frac{\mu}{t^2}\\ b_2,\ \ldots,\ b_q & \end{matrix}\right]$$

$$\times F_A\left(\beta+\sum_1^n m_j,\ m_{(n)}-k_{(n)},\ 2m_{(n)},\ \frac{C_{(n)}}{t+p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j}\right) dt$$

$$=\sum_{r=0}^{m}\frac{(-m)_r(-m+\frac{1}{2})_r(a_2)_r\ldots\ldots(a_{p}')_r(\mu)^r}{r!\,(b_2)_r\ldots(b_q)_r(\alpha)^{2m+\lambda-2r}}$$

$$\times\sum_{S=0}^{\infty}\frac{(\beta+\sum_1^n m_j)_S\,\Gamma(2m+\lambda+S)(-1)^S}{S!\left(\frac{1-2m-\lambda-S}{2}\right)_r\left(\frac{2-2m-\lambda-S}{2}\right)_r(2)^{2r}}$$

$$\times\frac{1}{(\alpha)^S.(p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j)\beta+\sum_1^n m_j+S}\;F_A\left[\beta+\sum_1^n m_j+S,\,m_{(n)}-k_{(n)},\,2m_{(n)},\,\frac{C_{(n)}}{p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j}\right]$$

की प्राप्ति होगी । संकलन के क्रम को बदलने तथा r श्रेणी का योग करने पर निम्नांकित फलन प्राप्त होता है :

$$\int_0^\infty e^{-\alpha t}.\,(t+p+\tfrac{1}{2}\sum_1^n C_j)\,-\beta-\sum_1^n m_j\,.\,(t)^{2m+\lambda-1}$$

$$\times{}_{p'+1}F_{q-1}\left[\begin{matrix}-m,\ -m+\frac{1}{2},\ a_2,\ \ldots,\ a_{p}',\ \frac{\mu}{t^2}\\ b_2,\ \ldots,\ b_q,\end{matrix}\right]$$

$$\times F_A\left(\beta+\sum_1^n m_j,\,m_{(n)}-k_{(n)},\,2m_{(n)},\,\frac{C_{(n)}}{t+p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j}\right)dt$$

$$=\sum_{S=0}^{\infty}\frac{\Gamma(2m+\lambda+S)\,.\,(\beta+\sum_1^n m_j)_S(-1)S}{S!\,(\alpha)^{2m+\lambda+S}(p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j)\beta+\sum_1^n m_j+S}$$

$$\times{}_{p'+1}F_{q+1}\left[\begin{matrix}-m,\ -m+\frac{1}{2},\ a_2,\ \ldots,\ a_{p}'\\ b_2,\ \ldots,\ b_q,\ \frac{1-2m-\lambda-S}{2},\ \frac{2-2m-\lambda-S}{2}\end{matrix},\ \frac{\mu\alpha^2}{4}\right]$$

$$\times F_A\left(\beta+\sum_1^n m_j+S,\,m_{(n)}-k_{(n)},\,2m_{(n)},\,\frac{C_{(n)}}{p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j}\right)\qquad(4\cdot5)$$

जिसके प्रतिबन्ध हैं : $\lambda>1,\ Re\ (\beta+\sum_1^n m_j)>0,$

$$\left.\begin{matrix}\\ Re\ (p\pm\frac{1}{2}\sum_1^n C_j)>0,\ Re\ (p+\alpha)>0,\ Re\ (\alpha)>0.\end{matrix}\right\}\qquad(4\cdot6)$$

(i) $p'=q=1, \mu=-1$, रखने से (4·5) हरमाइट बहुपदी सम्बन्धी समाकल में (4·6) प्रतिबन्धों के अन्तर्गत घटित होता है :—

$$\int_0^\infty e^{-\alpha t}\cdot\left(t+p+\tfrac{1}{2}\sum_1^n C_j\right)^{-\beta-\sum_1^n m_j}\cdot(t)^{\lambda-1}\cdot H_{2m}(t)$$

$$\times F_A\left(\beta+\sum_1^n m_j,\ m_{(n)},\ -k_{(n)},\ 2m_{(n)},\ \frac{C_{(n)}}{t+p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j}\right)dt$$

$$=\frac{2^{2m}}{1}\cdot\sum_{s=0}^\infty\frac{(\beta+\sum_1^n m_j)_S\,\Gamma(2m+\lambda+S)(-1)^S}{S!\ (a)^{2m+\lambda+S}(p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j)^{\beta+\sum_1^n m_j+S}}$$

$$\times{}_2F_2\left[\begin{matrix}-m,\ -m+\frac{1}{2}\\ \frac{1-2m-\lambda-S}{2},\ \frac{2-2m-\lambda-S}{2}\end{matrix}-\frac{a^2}{4}\right]$$

$$\times F_A\left(\beta+\sum_1^n m_j+S,\ m_{(n)}-k_{(n)},\ 2m_{(n)}\ \frac{C_{(n)}}{p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j}\right)$$

(ii) (4·5) में $p'=2,\ q=3,\ a_2=a-b,\ b_2=a,\ b_3=1-b-2m,\ \mu=1$, रखने पर निम्नांकित प्रकार से बेडीण्ट बहुपदी सम्बन्धी समाकल प्राप्त होता है :

$$\int_o^\infty e^{-\alpha t}\left(t+p+\tfrac{1}{2}\sum_1^n C_j\right)^{-\beta-\sum_1^n m_j}\cdot(t)^{\lambda-1}R_{2m}(b,\ a,\ t)$$

$$\times F_A\left(\beta+\sum_1^n m_j,\ m_{(n)}-k_{(n)},\ 2m_{(n)},\ \frac{C_{(n)}}{t+p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j}\right)dt$$

$$=\frac{(2)^{2m}(b)_{2m}}{(2m)!}\sum_{S=0}^\infty\frac{(\beta+\sum_1^n m_j)_S\,\Gamma(2m+\lambda+S)(-1)^S}{S!\ (a)^{2m+\lambda+S}(p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j)^{\beta+\sum_1^n m_j+S}}$$

$$\times {}_3F_4\left[\begin{matrix}-m,\ -m+\frac{1}{2},\ a-b, \\ a,\ 1-b-2m,\ \frac{1-2m-\lambda-S}{2},\ \frac{2-2m-\lambda-S}{2}\end{matrix}\ \frac{\alpha^2}{4}\right]$$

$$\times F_A\left[\beta+\sum_1^n m_j+S,\ m_{(n)}-k_{(n)},\ 2m_{(n)},\ \frac{C_{(n)}}{p+\frac{1}{2}\sum_1^n C_j}\right]$$

जिसके प्रतिबन्ध (4·6) के अनुसार हैं।

(d) § 4 (a), (b) तथा (c) की ही भाँति अग्रसर होने पर फल (3·2) की विशिष्ट दशायें प्राप्त होती हैं।

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखक उदार पथप्रदर्शन के लिये डा० वी० एम० भिसे का कृतज्ञ है।

निर्देश

1. ऐपेल, पाल तथा काम्पे द फेरी। Functions hypergeometriques et hyperspheriques. Polynomes de Hermite, **गाथियर विलर्स,** 1926.
2. एर्डेल्यी, ए०। Tables of Integral transforms. **भाग 1,** 1954.
3. सक्सेना, आर० के०। Monetshefte fur Mathematik, 1966, **70,** 161-63.

विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका

भाग 14 | जुलाई-अक्टूबर 1971 | संख्या 3-4

विषय-सूची
CONTENTS

सर चन्द्रशेखर वेंकट रमन (१८८८-१९७०)

आचार्य डा० चन्द्रशेखर वेंकट रामन्

इस शताब्दी के महान् वैज्ञानिक, नोबेल पुरस्कार-विजेता आचार्य चन्द्रशेखर वेंकट रामन् का निधन 21 नवम्बर 1970 को बंगलोर में हुआ। रामन् का जन्म 7 नवम्बर 1888 को त्रिचनापल्ली (दक्षिण भारत) में हुआ था और उनकी प्रारम्भिक शिक्षा विशाखापत्तनम् के हिन्दू कालेज तथा मद्रास के प्रेसीडेंसी कालेज में हुई। जिस समय वे प्रेसीडेंसी कालेज में पढ़ रहे थे उसी समय उन्होंने ध्वनिकी तथा प्रकाशिकी में भौतिक अनुसंधान करना प्रारम्भ कर दिया था और उनका पहला शोध-पत्र 1906 में, जब वह केवल 18 वर्ष के थे, 'फिलॉसॉफिकल मैगज़ीन' में छपा। शोध कार्य की कोई अच्छी व्यवस्था न होने के कारण इस मेधावी नवयुवक को भारत सरकार के वित्त-विभाग में उच्च पद पर कार्य करना पड़ा। किन्तु मन तो वैज्ञानिक शोध कार्य में लगा था इसलिये कलकत्ते में रात में और छुट्टियों में यह अनुसंधान कार्य करते थे। दस वर्ष में तीस से भी अधिक शोध-पत्र विदेश की सम्मानित पत्रिकाओं में छापे। भारत के बुद्धिजीवी वर्ग ने 1917 में इन्हें पहचाना और कलकत्ता विश्वविद्यालय में पालित-प्रोफेसर का पद दिया। रामन् ने आर्थिक हानि सह कर यह पद ग्रहण किया और देखते-देखते अन्तर्राष्ट्रीय सम्मान प्राप्त एक शोध केन्द्र बना दिया। इस केन्द्र से ध्वनिकी, प्रकाशिकी, प्रकाश-विद्युत्, चुम्बकत्व, विद्युत् इत्यादि क्षेत्रों में उच्च स्तर का शोधकार्य हुआ।

1921 में रामन् ने प्रकाश प्रकीर्णन का अध्ययन प्रारम्भ किया। इस कार्य के सम्बन्ध में उन्होंने कॉम्पटन-प्रभाव का क्लासिकल तरंग सिद्धान्त पर आधारित अध्ययन किया और 1927 में एक सिद्धान्त स्थापित किया। उनका विचार था कि दृश्य प्रकाश के पारदर्शक वस्तुओं द्वारा प्रकीर्णन में भी परिवर्तित तरंग दैर्घ्य का प्रकाश दीखना चाहिये। इस क्षेत्र में उनकी अन्तरदृष्टि ने जो यशस्वी कार्य किया, वही **रामन्-प्रभाव** के नाम से विख्यात हुआ।

1933 में कलकत्ते से इण्डियन इन्स्टीट्यूट ऑफ साइन्स, बंगलोर चले गये। वहाँ उन्होंने पराश्रव्य तरंगों द्वारा प्रकाश विवर्तन का अध्ययन प्रारम्भ किया, जिसका फल प्रसिद्ध रामन्-नाथ सिद्धान्त है। साथ ही साथ द्रव तथा ठोस द्वारा ब्रिलूँआं प्रकीर्णन, एकल तरंग प्रकीर्णन इत्यादि पर अध्ययन किये उनके अनेक विद्यार्थी आज देश के उच्च वैज्ञानिक हैं। 1924 में रामन् लंदन की रॉयल सोसाइटी के सदस्य निर्वाचित हुये और 1930 में उन्हें भौतिकी का नोबेल पुरस्कार मिला। 1957 में उन्हें अन्तर्राष्ट्रीय लेनिन पुरस्कार प्रदान हुआ। 1947 में उन्होंने रामन् इन्स्टीट्यूट स्थापित किया और अन्त तक वहीं कार्य करते रहे। भारत सरकार ने रामन् को पहला राष्ट्रीय प्रोफ़ेसर नियुक्त किया और देश की सर्वोच्च उपाधि 'भारत रत्न' प्रदान की। आचार्य रामन् को फूल बहुत भाते थे और अन्त समय तक वे फूलों के रंग की उत्पत्ति और दृष्टि विज्ञान का अध्ययन करते रहे।

रामन्-प्रभाव के क्षेत्र में कार्यकरने वाले विशिष्ट वैज्ञानिकों के ये कतिपय लेख इस विशेषांक में आचार्य रामन् की पुण्य स्मृति में प्रस्तुत हैं।

Raman Memorial Volume
Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14. *No* 3-4. *July-Oct.* 1971, *Pages* 3-21

बहुक्रिस्टलीय प्रतिदर्शों के उच्च-विभेदन रामन् स्पेक्ट्रमों का क्रिस्टलीय संरचना से सहसम्बन्ध

एच० एफ० शुरवेल

रसायन विभाग, क्वीन्स यूनिवर्सिटी, किंग्सटन, कनाडा

[प्राप्त—जुलाई 10, 1971]

सारांश

यदि बहुक्रिस्टलीय प्रतिदर्शों के उच्च विभेदन रामन्-स्पेक्ट्रम निकाल लिए जायँ, तो उनके आधार पर क्रिस्टल संरचना का अच्छा ज्ञान हो सकता है। यदि यौगिक वाष्पशील हो, तो रामन् अध्ययन के लिए इसका प्रतिदर्श गैस या बाष्प को द्रव नाइट्रोजन, द्रव हाइड्रोजन अथवा द्रव हीलियम के ताप पर संघनित करके बहु-क्रिस्टलीय फिल्म के रूप में प्राप्त किया जा सकता है। इस शोध निबन्ध में SF_6, $TiCl_4$ और CF_3CN अणुओं के लिए हम प्रायोगिक फल और निष्कर्ष दे रहे हैं।

भूमिका

ऐसे अणुओं अथवा आयनों के कम्पनों के, जिनमें त्रिगुण या इससे भी उच्च सममिति-अक्ष (Threefold axis of symmetry) हो, अपभ्रष्ट प्रसामान्य मोड (degenerate normal modes) होते हैं। क्रिस्टल में बहुधा ऐसा होता है कि मुक्त अणु की अपेक्षा अणु निम्नतर सममितिक क्षेत्र में स्थित रहता है। ऐसी अवस्था में अपभ्रष्टता (degeneracy) पूर्णतः अथवा-अंशतः दूर हो जाती है, और इस अपभ्रष्ट मूल (degenerate fundamental) के घटकों की थोड़ी-बहुत अलग अलग आवृत्तियाँ होंगी। इस कारण से रामन् रेखाओं में एवं अवरक्त बैण्डों में विभाजन (या स्प्लिटिंग) हो जाता है, जिसे क्षेत्र-स्प्लिटिंग (site splitting) कहते हैं। इसके अतिरिक्त एकांक-सेल (unit cell) वाले दो या अधिक अणुओं के बीच में जो कम्पन हैं, उनके युग्मन के कारण भी स्प्लिटिंग हो सकती है। यदि प्रति एकांक सेल में दो अणु हों, और हम उनकी क्रिस्टल संरचना की बात कर रहे हों, हमें कुछ ऐसा मानना पड़ेगा कि दो अणुओं के एक ही मूल कम्पनों के संयोग कभी 'कला-में' और कभी 'कला-के बाहर' वाले हैं। इस प्रकार की स्प्लिटिंग अपभ्रष्ट और अनपभ्रष्ट मूलों दोनों में ही पायी जाती है। इसे खण्ड-ग्रूप (factor group) या सहसम्बन्धी स्प्लिटिंग (correlative splitting) कहा जाता है। प्रत्येक मूल (fundamental) के घटकों के लिए जो सममिति नियम और वरण-नियम (selection rules) हैं, वे क्रिस्टल के स्पेस-ग्रूप या खण्ड ग्रूप पर आधारित हैं। खण्ड-ग्रूप तो वस्तुतः एकांक सेल का बिन्दु ग्रूप है, और यदि हम शोनफ्लाइज

संकेताक्षरों का प्रयोग करें, तो यह ऐसा स्पेस-ग्रूप होगा जिसका मूर्धांक अलग कर दिया गया हो। उदाहरण के लिए, ठोस $TiCl_4$ का स्पेस-ग्रूप C^5_{2h} है, और खण्ड ग्रूप या एकांक-सेल ग्रूप C_{2h} है।

क्रिस्टलों के रामन् और अवरक्त स्पेक्ट्रमों के अध्ययन के निमित्त ग्रूप-सिद्धान्त के तर्कों से सम्बन्ध रखने वाले दो नियमों का बहुधा उपयोग होता है [1-3]। पहले नियम के लिए क्षेत्र-ग्रूप (site group) को मुक्त अणु-ग्रूप और खण्ड ग्रूप दोनों का ही कोई उप-ग्रूप होना चाहिए। दूसरा नियम यह है कि क्षेत्र ग्रूप की कोटि को एकांक सेल में स्थित अणुओं की संख्या से गुणा कर दिया जाय, तो खण्ड ग्रूप की कोटि मिल जायगी। प्रत्येक मूल कितने घटकों में विभक्त होता है, यह जानने के लिए खण्ड-ग्रूप-विश्लेषण नाम की पद्धति निकाली गयी है। इस पद्धति के आधार पर प्रत्येक मूल के प्रत्येक घटक का सममिति प्रारूप भी पता चल जाता है। रामन् (और अवरक्त) सक्रियाओं के लिए प्रचलित वरण नियम ही लागू होते हैं। कोई कम्पन रामन् (अवरक्त) क्षेत्र में सक्रिय हो, इसके लिए यह आवश्यक है कि इस कम्पन से सम्बन्ध रखने वाले कम से कम किसी एक घटक में ध्रुवणता सम्बन्धी (द्विध्रुव आघूर्ण) कोई परिवर्तन अवश्य हो। अतः यदि खण्ड-ग्रूप की प्रकृति-सारिणी तैयार हो जाय, तो इसके आधार पर पूर्वानुमान हो सकता है कि रामन् और अवरक्त स्पेक्ट्रमों में मूल के कौन से घटक सक्रिय होंगे।

इस निबन्ध में SF_6, $TiCl_4$ और CF_3CN, इन तीन अणुओं की क्रिस्टलीय फिल्मों के रामन् स्पेक्ट्रमों का अध्ययन किया गया है और उनके विश्लेषण में ऊपर दी गयी विवेचना को आधार माना गया है।

प्रयोगात्मक

इस निबन्ध में जिन प्रयोगों का उल्लेख किया गया है, वे नेशनल रिसर्च कौन्सिल ऑव् कनाडा, ओटावा, के रसायन विभाग के डा० एच० जे० बर्नस्टाइन की प्रयोगशाला में किए गए थे। वाष्प अवस्था के यौगिकों को संघनित करके अणुओं की फिल्में तैयार की गयीं और इनका रामन् स्पेक्ट्रम निकालने के निमित्त दो निम्नतापीय सेलों का उपयोग किया गया। इनमें से पहली तो उस भाँति की काँच की निम्नतापीय सेल थी जिसका विवरण शोन (Schoen) और उसके सहयोगियों ने दिया है [4]। इस सेल का उपयोग संघनित गैसों की फिल्मों के रामन्-अध्ययन के लिए हो सके, इसके लिए सेल के साथ साथ धातु का बना प्रशीतक पात्र भी लिया गया। इस पात्र की संयोग ताम्र-निक्षेपण-पिण्ड से कर दिया गया। सेल के भीतर सूची-वाल्व द्वारा गैस प्रवाहित की गयी और इसे ताम्र-पिण्ड पर संघनित होने दिया गया। ताम्र पिण्ड और प्रशीतक पात्र दोनों को ऐसी स्टेनलेस स्टील से भरी नली के द्वारा निलम्बित किया गया जो निर्वातरोधी बेयरिंग में होकर जाती थी। इस विधान द्वारा लाभ यह था कि जब ताम्र खण्ड पर काफ़ी निक्षेप जमा हो गया, तो इसे यथोचित स्थिति में घुमाकर स्पेक्ट्रोमीटर की स्लिट के सामने लाया जा सकता था। प्रतिदर्श को नीचे से 4880Å रेखा से आलोकित किया जा सकता था। इस रेखा का प्रकाश 'स्पेक्ट्रा फिज़िक्स मॉडेल 140 आर्गन आयन लेज़र' से प्राप्त किया जा सकता है। ताम्र खण्ड इस प्रकार नियंत्रित था कि मोनोक्रोमेटर में लेज़र किरणपुञ्ज सीधे ही प्रतिबिम्बित न हो।

दूसरी सेल "एयर-प्रॉडक्ट्स और केमिकल्स, इन्क० 'क्रायोटिप' जूल-थॉम्पसन रेफ्रिजरेटर" थी जिसमें संपीडित हाइड्रोजन और नाइट्रोजन गैसों का उपयोग होता था [5]। 'क्रायोटिप' को इस प्रकार क्षैतिज खड़ा किया गया कि इसकी एक खिड़की नीचे की ओर आमुख रही और दूसरी खिड़की मोनो-

क्रोमेटर की प्रवेश-स्लिट की ओर आमुख। प्रत्येक खिड़की के 45° कोण पर एक ताम्र-पत्र रक्खा गया। इस पर निक्षेप जमा हुआ। स्टेनलेस स्टील की बनी नली दोनों खिड़कियों के बीच के स्थान पर सेल में प्रविष्ट होती थी। जैसा कि पहली सेल के सम्बन्ध में कहा है, इस दूसरी सेल को भी नीचे की ओर से लेज़र द्वारा उत्तेजित करके स्पेक्ट्रम प्राप्त किया गया। स्पेक्ट्रम लेने के लिए 'स्पेक्स इण्डस्ट्रीज़ मॉडेल 1400 डबल स्पेक्ट्रोमीटर' का उपयोग किया गया। इसमें EMI 6256S फोटोमल्टिप्लाइर का उपयोग किया जिसमें फोटॉन-गणना के लिए विधान भी था। इस प्रायोगिक योजना की सहायता से लेज़र-किरण-पुञ्ज को बिना बार बार प्रविष्ट कराये और फोकस किए ही काफ़ी रामन् तीव्रता प्राप्त हुई। प्रवेश-स्लिट और निर्गम स्लिट 10-15μ के समान सूक्ष्म रक्खी गयी (इसका अभिप्राय यह है कि स्पेक्ट्रम स्लिट की चौड़ाई 0·3 cm.$^{-1}$ हुई)।

लेज़र से आर्गन आयन रेखाओं के ज्ञात तरंग-दैर्घ्य[6] अंश-शोधन (calibration) के लिए उपयोग में लाये गए। सारणियों में जो रामन्-आवृत्तियाँ हमने दी हैं वे ± 2cm.$^{-1}$ तक यथार्थ हैं। प्रत्येक मूल के घटकों में जो सूक्ष्म-स्प्लिटिंग हुई है, उसके मापने की यथार्थता $\pm 0{\cdot}2$ cm.$^{-1}$ है।

प्रयोगफल और विवेचना

1. सल्फर हेक्साफ्लोराइड

SF_6 अष्टफलकीय अणु है, जिसका सम्बन्ध बिन्दु ग्रूप O_h से है। इसके मूल कम्पनों में एक A_{1g} मोड (ν_1), एक E_g मोड (ν_2) और एक F_{2g} मोड (ν_5) है, जो तीनों ही रामन्-सक्रिय हैं। इनके अतिरिक्त दो F_{1u} मोड हैं (ν_3 और ν_4) जो अवरक्त-सक्रिय हैं। एक और भी अक्रिय मोड (ν_6) है जो F_{2u} जाति का है। अणु में एक सममिति-केन्द्र है, अतः अवरक्त सक्रिय मोड रामन् क्षेत्र में सक्रिय नहीं हैं। इसी प्रकार रामन् सक्रिय कम्पन अवरक्त में अक्रिय है।

ठोस SF_6 का रामन्-स्पेक्ट्रम चित्र 1 में दिखाया गया है। इस स्पेक्ट्रम में ν_1 के लिए एक द्विक (doublet), ν_2 के लिए एक चतुष्क (दो द्विक) और ν_5 के लिए एक त्रिक हैं। ठोस SF_6 का अवरक्त स्पेक्ट्रम भी लिया गया [7] और ν_3 और ν_4 दोनों के लिए त्रिक मिले। सारणी 1 में रामन् और अवरक्त आवृत्तियाँ दी गयी हैं।

ठोस SF_6 अवरक्त स्पेक्ट्रम में कोई की रामन् सक्रिय मूल नहीं पाये गए [7]। इससे स्पष्ट है कि क्षेत्र पर एक सममिति केन्द्र बना रहता है। सममिति केन्द्र के साथ क्षेत्र ग्रूप (site group) होने संभव हैं—(C_i, C_{2h}, C_{4h}, D_{2h}, D_{4h}, D_{3d}, और S_6)।

इन क्षेत्र-ग्रूपों में से हम एक लेंगे और इसको लेकर हम यह प्रदर्शित करेंगे कि क्षेत्र ग्रूप और खण्ड-ग्रूप वाली स्प्लिटिंग किस प्रकार प्रयोग में पाये गए स्पेक्ट्रम की पुष्टि करती है। उदाहरण के लिए, यदि क्षेत्र-सममिति D_{2h} हो तो चित्र 2 में दिया गया सह-सम्बन्धी आरेख प्राप्त हो सकेगा।

इस क्षेत्र-ग्रूप के अनुसार यह स्पष्ट है कि A_{1g} मो ν_1 बिना स्प्लिट (अविभाजित) हुए रहेगा, एवं E_g मोड ν_2 दो घटकों में स्प्लिट होगा। इसी प्रकार F_{1u} और F_{2g} मोड ν_3, ν_4 और ν_5, इनमें से प्रत्येक तीन तीन घटकों में स्प्लिट होगा। यही नहीं, खण्ड-ग्रूप-स्प्लिटिंग के आधार पर अनपभ्रष्ट कम्पन ν_1 की स्प्लिटिंग और अपभ्रष्ट मोडों के घटकों की स्प्लिटिंगों की भी हम व्याख्या कर सकेंगे।

कौन सा क्षेत्र ग्रूप वस्तुतः ठीक है, इसका निश्चय करना कठिन है, पर जैसी विवेचना हमने ऊपर की है, उनमें अवरक्त और रामन् स्पेक्ट्रमों की प्रयोग द्वारा पायी गयी स्प्लिटिंगों की व्याख्या की जा सकती है। $\nu_1(A_{1g})$ विभक्त होकर एक पूर्णतः वियोजी द्विक देता है; इसके घटक 6 cm^{-1} दूरी पर होते हैं। यह क्षेत्र-स्प्लिटिंग के कारण है, ऐसा समझा जा सकता है। यदि वियोजन की क्षमता और भी अधिक अच्छी हो, तो प्रत्येक घटक फिर एक एक द्विक में विभक्त हो जाता है। तीनों त्रिगुण-अपभ्रष्ट मोड: ν_3, $\nu_4(F_{1u})$, और $\nu_5(F_{2g})$ तीन घटकों में विभक्त हो जाते हैं। यह स्प्लिटिंग क्षेत्र स्प्लिटिंग के कारण है, ऐसा समझा जा सकता है। त्रिगुण-अपभ्रष्ट कम्पनों के घटकों की और आगे स्प्लिटिंग अभी नहीं पायी गयी है।

2. टाइटेनियम टेट्राक्लोराइड

$TiCl_4$ ऐसा चतुष्फलकीय अणु है जो बिन्दु-ग्रूप T_d से सम्बन्धित है। इसके चार मूल कम्पन निम्न हैं—एक अनपभ्रष्ट a_1 मोड (ν_1); एक द्विगुण-अपभ्रष्ट e मोड (ν_2) और दो त्रिगुण-अपभ्रष्ट f_2 मोड (ν_3 और ν_4)। 240°K पर क्रिस्टल संरचना ऐसी एकनताक्ष (monoclinic) है, जिसका दिग्-ग्रूप C^5_{2h} है [8]। इसके एकांकी सेल में चार अणु हैं अतः क्षेत्र ग्रूप C_1 होना चाहिए।

कोई प्रमाण इस बात का उपलब्ध नहीं हुआ है, जिससे मालूम हो कि 240°K और उस ताप के बीच में, जिस पर कि स्पेक्ट्रम लिए गए, कोई प्रावस्था-अन्तर (phase change) हुआ है। इस प्रकार ठोस के रामन् स्पेक्ट्रम में चार मूलों की स्प्लिटिंगों का पूर्वानुमान किया जा सकता है। चित्र 3 में जो आरेख दिया गया है, उससे अणु क्षेत्र और खण्ड ग्रूपों के अखण्डनीय निरूपणों (irreducible representations) का सम्बन्ध स्पष्ट व्यक्त होता है।

ठोस $TiCl_4$ के मूलों के रामन् स्पेक्ट्रम चित्र 4 और 5 में दिखाये गए हैं और प्रयोग में पायी गयी आवृत्तियाँ सारणी 2 में दी गयी हैं।

a_1 मोड के सम्बन्ध में कोई ऐसा प्रमाण उपलब्ध नहीं है, जिससे यह व्यक्त हो सके कि खण्ड-ग्रूप स्प्लिटिंग के कारण जिस द्विगुणता का पूर्वानुमान होता है, वह द्विगुणता सचमुच में होती है। $Ti^{35}Cl_4$, $Ti^{35}Cl_3{}^{37}Cl$, $Ti^{35}Cl_2{}^{37}Cl_2$, $Ti^{35}Cl^{37}Cl_3$ और $Ti^{37}Cl_4$ इन पाँच अणुओं में क्लोरीन के समस्थानिकों (35-37) के कारण जो संरचना-भेद है, वह स्पष्ट व्यक्त हो जाता है। ν_1 बैंड से सम्बन्ध में जो अन्य बातें अध्ययन की गयी हैं, उनका भी उल्लेख है [9], पर उनकी अब और विवेचना यहाँ नहीं की जायगी। कार्बन टेट्राक्लोराइड के सम्बन्ध में जो गणनायें की गयी हैं, उनसे यह आशा की जाती है कि $TiCl_4$ के अन्य मूलों की समस्थानिकीय स्प्लिटिंग बहुत थोड़ी ही होगी।

e मूल ν_2 क्षेत्र-स्प्लिटिंग के कारण द्विक में विभक्त हो जाना चाहिए और इसके अतिरिक्त खण्ड-ग्रूप स्लिटिंग के कारण द्विक के प्रत्येक घटक के लिए दो रामन् सक्रिय रेखायें होनी चाहिए। प्रयोग से जो ν_2 बैंड मिला है उसमें एक द्विक है और एक एकक है। द्विक के केन्द्र और एकक के केन्द्र के बीच में 7 $cm.^{-1}$ का पार्थक्य है। यह अन्तर इतना काफ़ी अधिक है कि इसे समस्थानिकीय स्प्लिटिंग के कारण नहीं माना जा सकता। द्विक के घटकों में पार्थक्य 2·5 $cm.^{-1}$ है और यह संभवतया खण्ड-स्प्लिटिंग के कारण है।

f_2 मोड ν_3 और ν_4 की अपभ्रष्टता क्षेत्र-सममिति के कारण एकदम दूर हो जानी चाहिए एवं प्रत्येक घटक को चतुष्क में विभक्त हो जाना चाहिए, ऐसा प्रागुक्ति या पूर्वानुमान है। चतुष्क के केवल दो घटक रामन् सक्रिय हैं। इस प्रकार यदि हम समस्थानिकीय स्प्लिटिंग को गणना में न भी लें तो भी प्रत्येक बैंड में 6 रेखायें होनी चाहिए।

ν_4 का वियोजन एक त्रिक में हो जाता है, जो संभवतः क्षेत्र-स्प्लिटिंग के कारण है। इस मूल के लिए न कोई समस्थानिकीय स्प्लिटिंग है, न खण्ड-स्प्लिटिंग। ν_3 मूल के क्षेत्र में, पाँच रेखायें स्पष्टतया वियोजित हो जाती हैं। यहाँ भी समस्थानिकीय स्प्लिटिंग का कोई प्रश्न नहीं है, क्योंकि रेखाओं के बीच में पार्थक्य काफ़ी है : 6·9 से लेकर 10·8 $cm.^{-1}$ तक। यह वह क्षेत्र है जिसमें द्रव $TiCl_4$ के रामन्-स्पेक्ट्रम में एक द्विक मिलता है [11, 12]। यहाँ केवल एक ही आवृत्ति की, जो ν_3 के कारण होगी, आशा की जा सकती है। त्रिक 476·0, 485·8, और 496·6 $cm.^{-1}$ संभवतः ν_3 के तीन घटकों के कारण है और द्विक 505·1 और 512·0 $cm.^{-1}$ है, वह द्रव में पाये गये अपवादी बैण्ड के कारण है। ν_3 के सम्बन्ध में केवल क्षेत्र-स्प्लिटिंग है, ऐसा हमें इस बार भी मानना पड़ेगा।

3. ट्राइफ्लोरोऐसीटोनाइट्राइल

CF_3CN का सम्बन्ध ग्रूप $C_{3\nu}$ से है। कम्पन के मूल मोडों में चार तो पूर्णतया सममितिक कम्पन (जाति a_1) और चार द्विगुण अपभ्रष्ट कम्पनों के युग्म (जाति e) हैं। ये सभी अवरक्त और रामन् दोनों में सक्रिय हैं। मूलों की क्रम संख्या ह्रासमान आवृत्ति के क्रम से दी जाती है, a_1 जाति में भी और e जाति में भी। चित्र 6 में ठोस CF_3CN का रामन् स्पेक्ट्रम दिया गया है। सारणी 3 में रामन् और अवरक्त दोनों स्पेक्ट्रमों में मूलों की प्रयोग द्वारा प्राप्त आवृतियाँ दी गयी हैं।

ठोस CF_3CN के रामन् स्पेक्ट्रम में चारों a_1 मूल द्विकों में विभक्त हो जाते हैं, ऐसा देखा गया है। अवरक्त में भी a_1 मूलों के द्विक पाये जाते हैं [13]। अवरक्त और रामन् स्पेक्ट्रमों दोनों में अति जटिल प्रदेश 1250 और 1150 cm^{-1} के बीच का है। इस प्रदेश में दो मूल $\nu_2(a_1)$ और $\nu_5(e)$ पाये जाते हैं। इनके अतिरिक्त अन्य भी कई संयोजन हैं, जिनमें से कुछ का सम्बन्ध लैटिस-मोडों से है।

ठोस CF_3CN के रामन् स्पेक्ट्रम में चार e मूल चतुष्कों (quartets) में विभक्त हो जाते हैं किन्तु इनमें से ν_8 की रेखायें इस प्रकार की हैं जो स्पष्टतया वियोजित हैं। अन्य तीन में एक या कई घटक कन्धे से कन्धे मिले पाये जाते हैं। ठोस के अवरक्त स्पेक्ट्रम में e मूलों में से केवल दो ही, ν_5 और ν_6, स्पष्ट अलग-अलग प्रतीत होते हैं। ये त्रिक रूप में व्यक्त होते हैं। संभवतः अन्य दो भी, ν_7 और ν_8, अवरक्त में त्रिक ही हों, ऐसा अनुमान लगाया जा सकता है। इस प्रकार प्रयोग द्वारा प्राप्त स्पेक्ट्रम से ऐसा प्रतीत होता है कि a_1 मूल अवरक्त और रामन् दोनों स्पेक्ट्रमों में द्विकों में विभक्त हो जाते हैं। e मूल अवरक्त में त्रिक और रामन् में चतुष्क देते हैं। इसके विपरीत प्रायोगिक त्रुटि का ध्यान रखते हुए यह कहा जा सकता है कि अवरक्त घटकों की आवृत्तियाँ बिल्कुल वही हैं, जो तत्सम्बन्धी रामन् आवृत्तियाँ। इस तथ्य या सूचना के आधार पर क्रिस्टल संरचना के सम्बन्ध में भी कतिपय कल्पनायें की जा सकती हैं।

$C_{3\nu}$ सममिति अधिकांश अणुओं की क्रिस्टल-संरचना या तो एकनताक्षी (monoclinic) या समचतुर्भुजी (विषमलम्बाक्षी, orthorhombic) समुदाय की है। त्रिनताक्षी (triclinic), एकनताक्षी

और विषमलम्बाक्षी समुदायों में जितनी सम्भवनीय क्षेत्र और एकांक सेल सममितियाँ हैं, उनकी जाँच की गयी और इनमें से भी जिनकी सम्भवनीयता सबसे अधिक है, उन पर विचार किया गया।

बिन्दु ग्रूप C_{3v} के संभवनीय उपग्रूप C_1, C_s और C_3 हैं। इनमें से अन्तिम पर तो विचार करने की आवश्यकता नहीं है क्योंकि इसका सम्बन्ध त्रिकोणीय या त्रिसमनताक्ष (rhombohedral) क्रिस्टल समुदाय से, अथवा उच्चतर सममिति के समुदाय से है। त्रिकोणीय समुदाय में खण्ड-ग्रूप पर आधारित आनुमानिक अवरक्त और रामन् स्पेक्ट्रम प्रयोग द्वारा प्राप्त स्पेक्ट्रम से अधिक सरल हैं। a_1 और e मूलों की प्राप्त और आनुमानिक स्प्लिटिंगों के आधार पर हम सामान्य (C_1) क्षेत्र (site) की उपेक्षा कर सकते हैं। अब जो सम्भवनीयता बची वह है C_s। विषमलम्बाक्षी समुदाय में C_{2v} या D_{2h} खण्ड ग्रूप की सहकारिता में जो क्षेत्र है उसके आधार पर हम यह पूर्वानुमान कर सकते हैं कि a_1 मोडों के लिए रामन् और अवरक्त दोनों स्पेक्ट्रमों में हमें द्विक मिलेंगे और e मोडों के लिए दोनों में त्रिक और चतुष्क मिलेंगे। D_{2h} खण्ड-ग्रूप को छोड़ देने के निमित्त पारस्परिक अपसर्जन नियम (exclusion rule) का उपयोग किया गया है। ऐसा करना ठीक भी है क्योंकि प्रायोगिक त्रुटि के भीतर ही प्रेक्षित अवरक्त और रामन् आवृत्तियाँ अभिन्न या संपाती हैं। बिन्दु-ग्रूप C_{3v}, C_s और C_{2v} के अखण्डनीय निरूपणों से सम्बन्ध रखने वाले आरेख चित्र 7 में दिए गए हैं।

यदि ऊपर दिया विश्लेषण ठीक है, तो उस नियम से जिसकी ओर हमने इस निबन्ध के आरम्भ में ही संकेत किया है, यह तथ्य निकलता है कि एकांकी सेल में अणुओं की संख्या दो है।

निष्कर्ष

जिन प्रयोग परिणामों का उल्लेख इस निबन्ध में किया गया है उनमें स्पष्ट है कि रामन् स्पेक्ट्रम का क्रिस्टल संरचना से सम्बन्ध तीन प्रकार का है। प्रथम में SF_6 की क्रिस्टल संरचना ज्ञात नहीं है, किन्तु रामन् स्पेक्ट्रम और उसके साथ साथ अवरक्त स्पेक्ट्रम ज्ञात हो जाय तो इसकी संभवनीय क्षेत्र-सममितियों का कुछ अनुमान लगाया जा सकता है। द्वितीय में $TiCl_4$ की क्रिस्टल संरचना ज्ञात है और प्रेक्षित स्प्लिटिंग और क्रिस्टल संरचना में सम्बन्ध स्थापित किया जा सकता है। तृतीय में CF_3CN की क्रिस्टल संरचना अज्ञात है किन्तु रामन् स्पेक्ट्रम और अवरक्त स्पेक्ट्रम दोनों के अध्ययन से यह संकेत मिलता है कि इस यौगिक का क्रिस्टल C_{2v} विषमलम्बाक्षी संरचना का है, इसकी प्रत्येक एकांकी सेल में दो अणु हैं, जो C_s सममिति के क्षेत्रों पर स्थित हैं।

चित्रों का विवरण

चित्र 1. तीन सक्रिय मूलों के क्षेत्र में 77°K पर ठोस SF_6 का रामन् स्पेक्ट्रम। दो भिन्न फोटॉन-गणक-परासों का उपयोग किया गया, ν_1 और ν_5 के लिए 1000 गणन प्रति सेकण्ड, और ν_2 के लिए 200 गणन प्रति सेकण्ड।

चित्र 2. SF_6 के बिन्दु-ग्रूप (O_h) और संभवनीय क्षेत्र ग्रूप (D_{2h}) के बीच सम्बन्ध बताने वाला आरेख।

चित्र 3. $TiCl_4$ के बिन्दु-ग्रूप (T_d), क्षेत्र ग्रूप (C_1) और खण्ड ग्रूप (D_{2h}) के बीच सम्बन्ध बताने वाला आरेख ।

चित्र 4. ठोस $TiCl_4$ के ν_1 मूल का रामन् स्पेक्ट्रम । दो विभिन्न गणक परास प्रयोग में लाये गए (10,000 और 2000 गणन प्रति सेकण्ड) । इनका संकेत स्पेक्ट्रम पर कर दिया गया है ।

चित्र 5. ठोस $TiCl_4$ के अपभ्रष्ट मूलों के रामन्-स्पेक्ट्रम ।

चित्र 6. ठोस CF_3CN के 77°**K** पर मूलों के क्षेत्र में रामन्-स्पेक्ट्रम ।

चित्र 7. CF_3CN के बिन्दु-ग्रूप ($C_{3\nu}$), क्षेत्र ग्रूप (C_s) और खण्ड-ग्रूप ($C_{2\nu}$) के बीच सम्बन्ध प्रदर्शित करने वाला आरेख ।

Raman Memorial Volume
Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14. *No* 3-4. *July-Oct.* 1971, *Pages* 3-21

THE CORRELATION OF HIGH RESOLUTION RAMAN SPECTRA OF POLYCRYSTALLINE SAMPLES WITH CRYSTAL STRUCTURE

By

H. F. SHURVELL
Department of Chemistry, Queens University
Kingston, Canada

(*Received*, July 10, 1971)

ABSTRACT

Information on crystal structure often can be obtained from high resolution Raman spectra of polycrystalline samples. For volatile compounds a sample can be prepared for Raman studies by condensing the gas or vapour as a polycrystalline film at liquid nitrogen, liquid hydrogen or liquid helium temperatures. In this paper experimental results and conclusions are presented for the molecules SF_6, $TiCl_4$ and CF_3CN.

INTRODUCTION

Molecules or ions with a threefold or higher axis of symmetry have degenerate normal modes of vibration. In a crystal it often happens that a molecule is situated on a site of lower symmetry than that of the free molecule. In such cases the degeneracy may be partially or fully removed and the components of this degenerate fundamental will have slightly different frequencies. This gives rise to a splitting of Raman lines and infrared bands known as site splitting. Further splitting can occur through coupling between vibrations of two or more molecules in the unit cell. For the case of a crystal structure with two molecules per unit cell, this could be thought of simply as in-phase and out-of-phase combinations of the same fundamental vibration in the two molecules. This kind of splitting applies to both degenerate and non-degenerate fundamentals and is known as factor group or correlation splitting. The symmetry and selection rules for the components of each fundamental are governed by the factor group of the space group of the crystal. The factor group is essentially the point group of the unit cell and in the Schoenflies notation is simply the space group with the superscript removed. For example the space group of solid $TiCl_4$ is C^5_{2h} and the factor group or unit cell group is C_{2h}.

In studies of Raman and infrared spectra of crystals, use is made of two general rules based on group theoretical arguments [1–3]. The first requires the site group to be a sub-group of both the free molecule group and the factor group. The second states that the order of the factor group is the order of the site group multiplied by the number of molecules in the unit cell. A procedure known as factor group analysis is used to determine the number of components into which each fundamental will split. The symmetry type of each component of each fundamental is also determined by this procedure. The usual selection rules apply for Raman (and infrared) activity. There must be a change in at least one component of the polarizability (dipole moment) associated with a vibration in order for it to be active in the Raman (infrared). Thus the character table for the factor group can be used to predict which components of the fundamentals will be active in the Raman and infrared spectra.

In this paper the above considerations will be illustrated in the analysis of the Raman spectra of polycrystalline films of three molecules SF_6, $TiCl_4$ and CF_3CN.

EXPERIMENTAL

The experimental work described here was carried out in the laboratory of Dr. H. J. Bernstein of the Division of Chemistry, National Research Council of Canada, Ottawa. Two low temperature cells were used to obtain the Raman spectra of films of compounds condensed from the vapour phase. The first was a glass low temperature cell of the type described by Schoen et. al. [4]. The cell was adapted for Raman studies of films of solidified gases by the addition of a metal inner refrigerant container to which a copper deposition block was attached. The gas was passed through a needle valve into the cell and allowed to condense on the copper block. The block and refrigerant container were suspended by a stainless steel filling tube passing through a vacuum tight bearing, which enabled the copper block to be rotated into the optimum position relative to the entrance slit of the spectrometer after a suitable deposit had been made. The sample was illuminated from below by the 4880 Å line of a Spectra Physics model 140 argon ion laser. The copper block was machined in such a way that the laser beam was not reflected directly into the monochromator.

The second cell was an Air Products and Chemicals Inc. "Cryotip" Joule-Thompson refrigerator, using compressed hydrogen and nitrogen gases [5]. The "Cryotip" was mounted horizontally with one window facing down and a second window facing the entrance slit of the monochromator. The deposit was made onto a copper plate held at about 45° to each window, through a stainless steel tube entering the cell between the two windows. As in the first cell the spectra were excited from below by the laser. A Spex Industries model 1400 double spectrometer using an EMI 6256S photomultiplier together with a photon counting system were used to record the

spectra. With our experimental arrangement, sufficient Raman intensity was obtained without multipassing or focusing the laser beam, to enable entrance and exit slit widths as small as 10-15 μ to be used. (This corresponds to a spectral slit width of 0·3cm^{-1})

Known wavelengths of argon ion lines [6] from the laser were used as calibration points and the Raman frequencies listed in the tables are believed to be accurate to within $\pm$2 cm^{-1} in most cases. However, the small splittings between the components of each of the fundamentals have been measured to $\pm$0·2 cm^{-1}.

RESULTS AND DISCUSSION

I. Sulphur Hexafluoride

SF_6 is an octahedral molecule belonging to point group O_h. The fundamental vibrations comprise one A_{1g} mode (ν_1), one E_g mode (ν_2) and one F_{2g} mode (ν_5), which are Raman active and two F_{1u} modes (ν_3 and ν_4) which are infrared active. There is also one inactive mode (ν_6) of species F_{2u}. The molecule has a centre of symmetry and consequently the infrared active modes are not active in the Raman. Conversely the Raman active vibrations are inactive in the infrared.

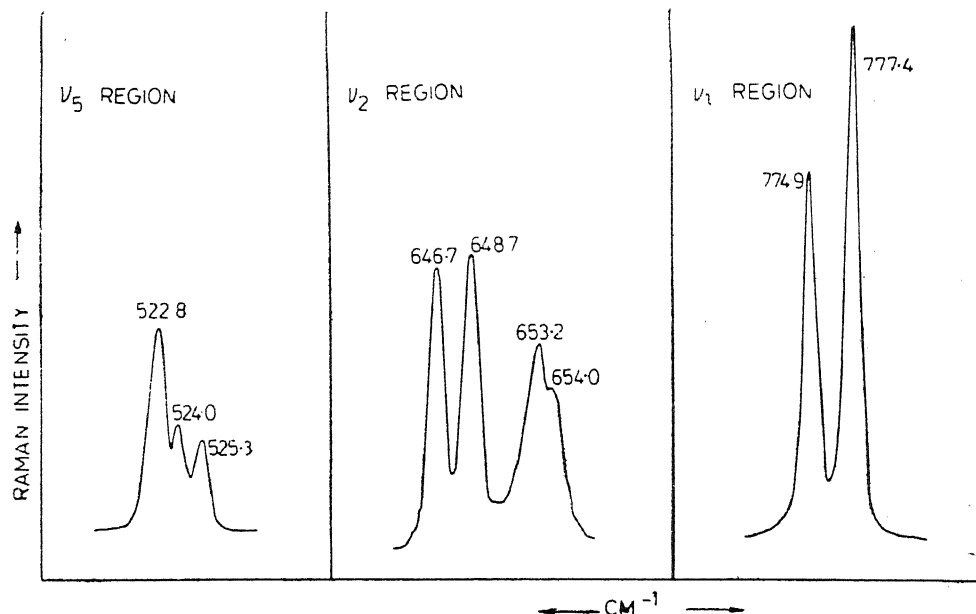



Fig. 1 The Raman spectrum of solid SF_6 at 77°K in the regions of the three active fundamentals. Two different photon counting ranges were used; 1000 counts per second for ν_1 and ν_5 and 200 counts per second for ν_2.

The Raman spectrum of solid SF_6 in Figure 1 shows a doublet for ν_1 a quartet (two doublets) for ν_2 and a triplet for ν_5. The infrared spectrum of solid SF_6 has been studied [7] and triplets were observed for both ν_3 and ν_4. The observed Raman and infrared frequencies are listed in Table 1.

TABLE 1

Raman and Infrared Spectra of Solid Sulfur Hexafluoride

Mode	Infrared	Raman
$\nu_1(a_{1g})$		774·9 777·4
$\nu_2(e_g)$		646·7 648·7 653·2 654·0
$\nu_3(f_{1u})$	898·6 903·4 917·4	
$\nu_4(f_{1u})$	606·5 607·6 610·5	
$\nu_5(f_{2g})$		522·8 524·0 525·3

No Raman active fundamentals were observed in the infrared spectrum of solid SF_6[7]. This indicates that a center of symmetry is maintained at the site. There are seven possible site groups with a center of symmetry; (C_i, C_{2h}, C_{4h}, D_{2h}, D_{4h}, D_{3d}, and S_6).

We arbitrarily chose one of the above site groups to illustrate one way in which site and factor group splittings could account for the observed spectra. For example if the site symmetry were D_{2h}, the correlation diagram given in Fig. 2 would be obtained.

Fig. 2 A diagram showing the correlation between the point group of SF_6 (O_h) and a possible site group (D_{2h}).

According to this site group it is seen that the A_{1g} mode ν_1 would remain unsplit, the E_g mode ν_2 would be split into two com-

ponents, while the F_{1u} and F_{2g} modes ν_3, ν_4 and ν_5 would each split into three components. At the same time factor group splitting could account for splitting of the non-degenerate vibration ν_1 and further splittings of the components of the degenerate modes.

Although there is insufficient evidence to permit us to decide on the correct site group, an interpretation such as the one given here can account for the observed splittings in the infrared and Raman spectra. $\nu_1 (A_{1g})$ is split into a completely resolved doublet, with components separated by 2·5 cm^{-1}. This could be due to factor group splitting. $\nu_2(E_g)$ is initially split into two components separated by about 6 cm^{-1}, which could be attributed to site splitting. Under higher resolution, each component is seen to be further split into a doublet. This could be due to factor group splitting. The three triply degenerate modes : ν_3, $\nu_4(F_{1u})$, and $\nu_5(F_{2g})$ are all split into three components. This splitting could be attributed to site splitting. No further splitting of the components of the triply degenerate vibrations has been observed.

2. Titanium Tetrachloride

$TiCl_4$ is a tetrahedral molecule belonging to point group T_d. The four fundamental vibrations are: a non-degenerate a_1 mode (ν_1), a doubly degenerate e mode (ν_2) and two triply degenerate f_2 modes (ν_3 and ν_4). The crystal structure at 240°K is monoclinic with space group C^5_{2h} [8]. There are four molecules in the unit cell, so the site group must be C_1.

No evidence has been found for any phase change between 240°K and the temperatures at which the spectra reported here were recorded. Thus predictions of

Molecule group T_d	Site group C_1	Factor group C_{2h}
$a_1 (\nu_1)$	a	a_g (R)
$e (\nu_2)$		b_g (R)
$f_2 (\nu_3, \nu_4)$		a_u (IR)
		b_u (IR)

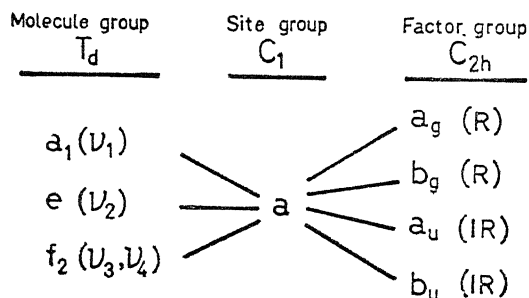



Fig. 3 A diagram showing the correlation between the point group of $TiCl_4$ (T_d), the site group (C_1) and the factor group (D_{2h}).

splittings of the four fundamentals in the Raman spectrum of the solid can be made. A diagram showing the correlation between the irreducible representations of the molecule, site and factor groups is shown in Fig. 3.

The Raman spectra of the fundamentals of solid $TiCl_4$ are shown in Figures 4 and 5 and the observed frequencies are listed in Table 2·

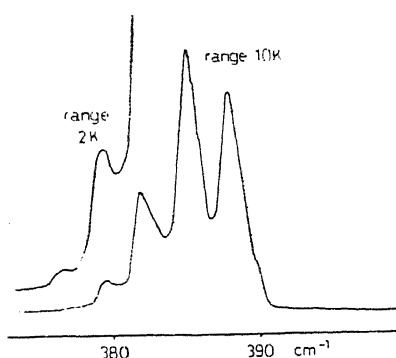



Fig. 4 The Raman spectrum of the ν_1 fundamental of solid $TiCl_4$. Two different photon counting ranges were used (10,000 and 2,000 counts per second) and these are indicated on the spectrum.

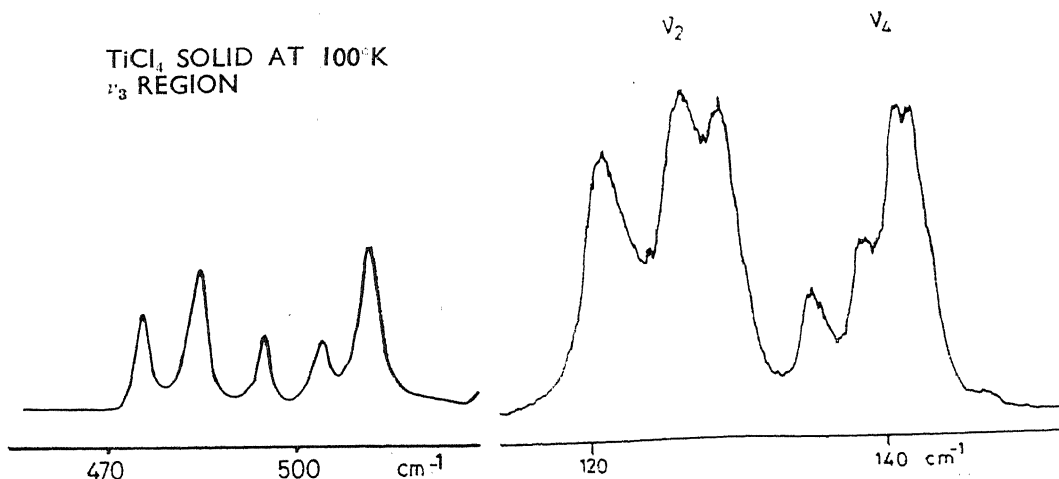



Fig. 5 The Raman spectra of the degenerate fuadamentals of solid $TiCl_4$.

The a_1 mode does not show any evidence of the predicted doubling due to factor group splitting. However, the isotopic structure arising from the five molecules $Ti^{35}Cl_4$, $Ti^{35}Cl_3{}^{37}Cl$, $Ti^{35}Cl_2{}^{37}Cl_2$, $Ti^{35}Cl^{37}Cl_3$ and $Ti^{37}Cl_4$ is resolved. Further studies on the ν_1 band have been reported [9], but will not be discussed further here. From calculations reported for carbon tetrachloride [10] it is expected that isotopic splittings of other fundamentals of $TiCl_4$ will be small.

TABLE 2

Raman Frequencies (in cm^{-1}) of Fundamentals of Solid $TiCl_4$

Frequencies	Splittings	Assignment	
120·5			
	5·7		
126·2		$\nu_2(e)$	
	2·5		
128·7			
135·0			
	3·9		
138·9		$\nu_4(f_2)$	
	2·9		
141·8			
376·3			$Ti^{37}Cl_4$
	2·8		
379·1			$Ti^{37}Cl_3{}^{35}Cl$
	3·2		
382·3		$\nu_1(a_1)$	$Ti^{37}Cl_2{}^{35}Cl_2$
	3·3		
385·6			$Ti^{37}Cl^{35}Cl_3$
	3·2		
388·8			$Ti^{35}Cl_4$
476·0			
	9·8		
485·8		$\nu_3(f_2)$	
	10·8		
496·6			

The e fundamental ν_2 should be split into a doublet by site splitting, with further factor group splitting giving rise to two Raman active lines for each component of the doublet. The observed ν_2 band consists of a doublet and a singlet. The separation of the centre of the doublet and the singlet is about 7 cm^{-1} which is far too large to be due to isotopic splitting. The separation of the components of the doublet is 2·5 cm^{-1} and is most likely due to factor splitting.

The degeneracy of the f_2 modes ν_3 and ν_4 should be completely removed by the site symmetry and further splitting of each component into a quartet is predicted.

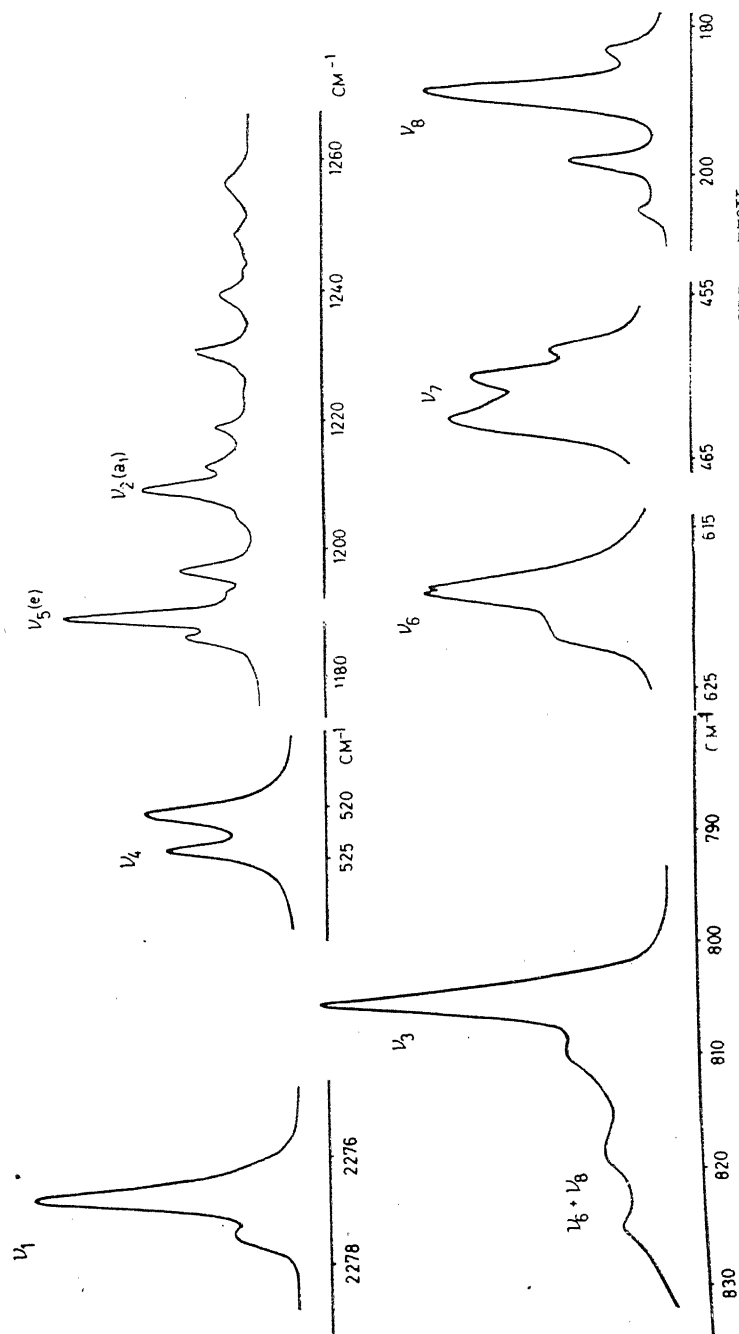



Fig. 6 Raman spectra in the regions of the fundamentals of solid CF_3CN at 77°K.

Only two components of the quartet are Raman active. Thus each band could contain six lines not counting any isotopic splitting.

ν_4 is resolved into a triplet, which is probably due to site splittting. No isotopic or factor splitting is resolved for this fundamental. In the region of the ν_3 fundamental, five lines are clearly resolved. There is no question of isotopic splitting here, since the separations of the lines are large, ranging from 6·9 to 10·8 cm^{-1}. This is the region in which a doublet is found in the Raman spectrum of liquid $TiCl_4$ [11, 12], where only a single frequency due to ν_3 is expected. The triplet 476·0, 485·8 and 496·6 cm^{-1} is assigned to the three components of ν_3 and the doublet at 505·1 and 512·0 cm^{-1} corresponds to the anomalous band observed in the liquid. Once again in the case of ν_3 only site splitting is involved.

3. Trifluoroacetonitrile

CF_3CN belongs to the point group C_{3v}. The fundamental modes of vibration comprise four totally symmetric vibrations (species a_1) and four pairs of doubly degenerate vibrations (species e) all of which are active in both infrared and Raman. The fundamentals have been numbered in order of decreasing frequency within each species a_1 and e. The Raman spectrum of solid CF_3CN is shown in Fig. 6. The observed frequencies for the fundamentals in both Raman and infrared spectra are listed in Table 3.

The four a_1 fundamentals are observed to be split into doublets in the Raman spectrum of solid CF_3CN. Doublets were also observed for the a_1 fundamentals in the infrared [13]. The most complicated region of both infrared and Raman spectra is that between 1250 and 1150 cm^{-1}. Two fundamental $\nu_2(a_1)$ and $\nu_5(e)$ occur in this region. There are also several combinations, some of which probably involve lattice modes.

The four e fundamental are split into quartets in the Raman spectrum of solid CF_3CN. However, only for ν_8 are the lines all clearly resolved. In the other three cases one or more of the components appears as a shoulder. Only two of the e fundamentals ν_5 and ν_6 were clearly observed in the infrared spectrum of the solid [13]. These appear as triplets and it is perhaps not unreasonable to predict that the other two fundamentals ν_7 and ν_8 might also be triplets in the infrared. Thus from the observed spectra it appears that the a_1 fundamentals are split into doublets in both infrared and Raman spectra, whereas the e fundamentals give rise to triplets in the infrared and quartets in the Raman. Within experimental error, the frequencies of the infrared components coincide with their counterparts in the Raman spectra. With this information certain deductions concerning the crystal structure can be made.

Most molecules with symmetry C_{3v} have crystal structures belonging to either the monoclinic or orthorhombic systems. The various possible site and unit cell symmetries

in the triclinic, monoclinic, and orthorhombic systems have been examined and the most likely possibilities considered.

TABLE 3

Frequencies (cm^{-1}) of the Fundamental Modes of Solid CF_3CN

	Mode	Infrared	Raman	Description
	ν_1	2283·4	2277·4	C≡N stretch
		2280·3	2276·7	
a_1	ν_2	1212·8	1212·9	sym. CF_3 stretch
		1209·6	1209·4	
	ν_3	807·4	809·4	C—C stretch
		804·6	804·6	
	ν_4	522·0	523·2	sym. CF_3 deformation
		520·2	520·2	
	ν_5	1194·0	1196·8	asym. CF_3 stretch
		1190·2	1193·2	
		1181·3	1189·9	
		—	1186·3	
		622·9	621·2	asym. CF_3 deformation
	ν_6	621·1	620·3	
		620·0	619·6	
		—	619·0	
	ν_7	465·5	462·5	CF_3 rock
		—	461·4	
		463·1	459·9	
		—	458·2	
		—	204·8	C—C≡N deformation
			198·4	
			187·9	
			183·8	

The possible subgroups of the point group C_{3v}, are C_1, C_s and C_3. The latter is ruled out because it implies a structure based on the trigonal (rhombohedral) crystal system or one of higher symmetry. The predicted infrared and Raman spectra based on factor groups in the trigonal system are very much simpler than the observed spectra. The general (C_1) site is also ruled out on the basis of observed and predicted splittings of the a_1 and e fundamentals. The remaining possibility is C_s. This site in conjunction with either a C_{2v} or D_{2h} factor group in the orthorhombic system leads to predictions of doublets for the a_1 modes in both infrared and Raman spectra and triplets and quartets for the e modes in the infrared and Raman respectively. The mutual exclusion rule has been used to discard the D_{2h} factor group, since within experimental error, the observed infrared and Raman frequencies coincide. A correlation diagram relating the irreducible representations of the point groups C_{3v}, C_s and C_{2v} is given in Fig. 7.

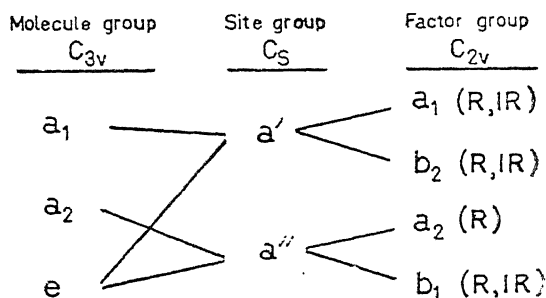



Fig. 7 A diagram showing the correlation betwee the point group of CF_3CN (C_{3v}), the site group (C_s) and the factor group (C_{2v}).

If the above analysis is correct we can further deduce from the rule quoted in the introduction to this paper, that the number of molecules in the unit cell is two.

CONCLUSIONS

The results discussed above illustrate three ways in which Raman spectra can be correlated with crystal structure. In the case of SF_6 the crystal structure is not known but the Raman spectrum together with the infrared spectrum gives some information on possible site symmetries. For the second example ($TiCl_4$) the crystal structure is known and the observed splittings can be correlated with the known structure. In the third case (CF_3CN) the crystal structure is unknown, but the Raman and infrared spectra together indicate that the compound crystallizes with a C_{2v} orthorhombic structure with two molecules per unit cell located on sites of C_s symmetry.

REFERENCES

1. R. S. Halford, *J. Chem. Phys.* **14**, 8 (1946).
2. H. Winston and R. S. Halford, *J. Chem. Phys.* **17**, 607 (1949).
3. D. F. Hornig, *J. Chem. Phys.* **16**, 1063 (1948).

4. L. J. Schoen, L. E. Kuentzel and H. P. Broida, *Rev. Sci. Inst.* **29**, 633 (1958).

5. Air Products and Chemicals Inc. Allentown, Pennsylvania U. S. A.

6. L. Minnhagen, *Arkiv. Fysik.* **25** 203 (1963).

7. D. A. Dows and G. M. Wieder, *Spectrochim. Acta.* **18** 1567 (1962).

8. P. Brand and H. Sackmann, *Z. Anorg. Chem.* **321** 262 (1963).

9. H. F. Shurvell, *J. Mol. Spectrosc.* (1971) **38** 431 (1971)

10. C. K. Wu and G. B. B. M. Sutherland, *J. Chem. Phys.* **6** 114 (1938).

11. M. L. Delwaulle and F. Francois, *J. Phys. Radium* **7** 15 (1946).

12. J. E. Griffiths, *J. Chem. Phys.* **49** 642 (1968).

13. H. F. Shurvell and J. A. Faniran, *J. Mol. Spectrosc.* **33**, 436 (1970).

Raman Memorial Volume
Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14. *No.* 3-4 *July-Oct.* 1971 *Pages* 23-30

मिश्रित हैलो-थायो-सायनेटो-मरक्यूरेट (II) संकरों के रामन् स्पेक्ट्रम

आर० पी० जे० कूने

रसायन विभाग, क्वीन्सलैण्ड विश्वविद्यालय,
सेण्टलूसिग्रा, ब्रिस्बेन, ऑस्ट्रेलिया 4067

तथा

जे० आर० हाल

रसायन विभाग, न्यूकासल विश्वविद्यालय,
न्यू साउथवेल्स, ग्रॉस्ट्रेलिया 2308

[प्राप्त—जून 16, 1971]

सारांश

पोटैसियम थायोसायनेट के जलीय विलयनों में मरकरी (II) हैलाइडों के रामन् स्पेक्ट्रम लिए गए। इस बात के प्रमाण मिले कि ग्रायोडाइड वर्ग में मिश्रित ऋणायनी संकर $Hg(SCN)_x I_y^{-(x+y-2)}$ बनते हैं। सान्द्रित क्लोराइड विलयन में मरकरी (II) थायोसायनेट के लिए गये स्पेक्ट्रमों से मिश्रित ऋणायनी संकरों के बनने की पुष्टि होती है। ग्रायोडाइड के ग्रत्याधिक्य की उपस्थिति में $Hg(SCN)_2$ परिवर्त्तित होकर HgI_4^{2-} बनाता है।

भूमिका

ट्रेमर[1] (Tramer) ने $Hg(SCN)_2 X_2^{2-}$ जाति के संकरों का कुछ कम्पनीय स्पेक्ट्रॉस्कोपी ग्रध्ययन किया। इस संकर में X हैलाइड है। ग्रायनोफोरेटी, स्पेक्ट्राफोटोमीटरी ग्रौर विलेयता सम्बन्धी मापों[2] से पता चलता है कि यदि मरकरी (II) परक्लोरेट विलयन में क्षारीय आयोडाइड या क्षारीय थायोसायनेट साथ-साथ डालें, तो केवल HgI_4^{2-} तथा $Hg(SCN)_4^{2-}$ ही नहीं बनते। ऐसे साम्यों का प्रतिपादन किया गया है, जिनसे $HgI_3(SCN)^{2-}$ ग्रौर $HgI_2(SCN)_2^{2-}$ के समान ग्रायनों के बनने की सम्भावना भी प्रतीत होती है।

वर्तमान शोधकार्य इस उद्देश्य से ग्रारम्भ किया गया कि पता लगाया जाय कि किस प्रकार के ग्रायोडो-संकर बनते हैं, ग्रौर यह भी देखा जाय कि क्या उसी प्रकार के क्लोरो-ग्रौर ब्रोमो-संकर भी बन सकते हैं।

प्रयोगात्मक

जैसा कि पहले एक शोध निबन्ध [3] में बताया जा चुका है, उसी विधि से मरकरी (II) थायोसायनेट तैयार किया गया। क्षारीय हैलाइड और पोटैसियम थायोसायनेट दोनों ही "एनेलिटिकल रीएजण्ट" वर्ग के थे। मरकरी (II) हैलाइड "BDH रीएजण्ट" वर्ग के थे।

पिछले शोध प्रबन्ध में रामन्-स्पेक्ट्रम प्राप्त करने की जो विधि बतायी गयी है, उसका ही यहाँ भी उपयोग किया गया[4]। ध्रुवण मापों से स्पष्ट हो गया कि SCN बंकन मोडों (bending modes) (Ca, 460 cm.$^{-1}$) और 100 cm.$^{-1}$ के निकट के अतिक्षीण लवणों को छोड़कर (जिनके लिए ध्रुवण उपात्त बड़े सन्दिग्ध हैं), शेष सभी रेखायें ध्रुवित हैं।

परिणाम तथा विवेचना

$Hg^{2+}/SCN^-/X^-$ समुदाय के लिए रामन् स्पेक्ट्रम में सर्वाधिक उल्लेखनीय क्षेत्र 100-400cm.$^{-1}$ (मरकरी-लिगैण्ड-तनन), 400-500 cm.$^{-1}$ (SCN-बंकन), 700-800 cm.$^{-1}$ (कार्बन-गन्धक-तनन) और 2000-2200 cm.$^{-1}$ (कार्बन-नाइट्रोजन-तनन) हैं। $Hg(SCN)_2$[3], CH_3HgSCN[3], और HOHgSCN[5] पर जो पहले प्रयोग किए गए उनके आधार ये निर्देश स्वीकार किए गए हैं। मरकरी-लिगैंड-कम्पनी आवृत्ति उपसहसंयोजकता सम्बन्धी परिवर्तन की सूक्ष्म सूचक है। C-S और C-N तनन-आवृत्तियों का उपयोग S-बन्धी और N-बन्धी थायोसायनेटों के बीच में पहिचान करने के लिए किया गया है[6]।

मरकरी (II) हैलाइडों में पोटैसियम थायोसायनेट डाला गया, और फिर विलयनों के रामन् स्पेक्ट्रम लिए गए। इस सम्बन्ध में जो प्रयोगफल मिले वे सारणी 1 में दिए गए हैं। तुलना की दृष्टि से साथ-साथ $Hg(SCN)_4^{2-}$, मुक्त SCN^-, मरकरी (II) हैलाइड, और टेट्राहैलोमरक्यूरेट (II) संकर ऋणायनों के रामन् स्पेक्ट्रम भी दिए गए हैं।

क्लोराइड और ब्रोमाइड विलयनों में कोई ऐसी रेखायें नहीं मिलीं जो जनक द्विहैलाइडों की द्योतक हों। इसके विपरीत, मुक्त थायोसायनेट की तीव्रतम रेखा (C-N तनन) मिली। यद्यपि ऐसे लक्षण भी मिले, जो $Hg(SCN)_4^{2-}$ के स्पेक्ट्रम से साम्य रखते थे (जिनकी विद्यमानता HgX_4^{2-} के संभवतः बनने की सूचक है), तथापि मिश्रित थायोसायनेटो-ब्रोमो-मरक्यूरेट (II) आयनों [7] का निश्चित स्थायित्व इस बात का द्योतक प्रतीत होता है, कि द्वयंगी ऋणायन, $Hg(SCN)_4^{2-}$ और $HgBr_4^{2-}$ विलयन में बिना मिश्रित हुए साथ-साथ रह सकेंगे, ऐसी संभावना बहुत ही कम है। ब्रोमाइड विलयन में 171 cm.$^{-1}$ रेखा $HgBr_2$[8] और $HgBr_4^{2-}$[9-10] की सममिती तनन आवृत्तियों के बीच में स्थित है। यह $HgBr_2(SCN)^x_x{}^-$ की Hg–Br तनन से सम्बन्धित है, ऐसा प्रतीत होता है। क्लोराइड विलयन में वह रेखा अनुपस्थित है, जिसका सम्बन्ध ऐसे यौगिकों में Hg–Cl तनन से है, इससे स्पष्ट है कि Hg-Cl बन्ध विशेष रूप से आयनी है।

HgI_2 और थायोसायनेट विलयन का स्पेक्ट्रम इस बात का स्पष्ट प्रमाण है, कि इसमें मिश्रित ऋणायनी संकर $Hg(SCN)_xI_y{}^{-(x+y-2)}$ वर्ग के अवश्य विद्यमान हैं। संकरण में पूरे थायोसायनेट का उपयोग नहीं होता है, यह बात 748 और 2068 cm.$^{-1}$ रेखाओं की उपस्थिति से स्पष्ट है।

$Hg(SCN)_4^{2-}$ भी विद्यमान नहीं प्रतीत होता। मिश्रित ऋणायनी वर्ग उपस्थित हैं, यह बात Hg–S तनन (221cm.$^{-1}$), SCN वंकन (460cm.$^{-1}$), C–S तनन (717cm.$^{-1}$) और C–N तनन (2104cm^{-1}) से स्पष्ट है। एक रेखा 133 cm.$^{-1}$ है, जो Hg–I तनन की सूचक प्रतीत होती है। यह HgI_2 के सममिती तनन[8], और HIg_4^{2-} के सममिती तनन[10–11] के मानों के बीच में स्थित है। मिश्रित ऋणायनी वर्गों की विद्यमानता को इस बात से भी समर्थन मिलता है कि जब HgI_4^{2-} के विलयन में आयनी थायोसायनेट मिलाते हैं, तो अवशोषण बैण्डों की स्थिति और उनकी तीव्रता में भी परिवर्तन हो जाता है।

स्पेक्ट्रम में ~100 cm.$^{-1}$ और 916 cm.$^{-1}$ पर जो रेखायें पायी जाती हैं, वे क्रमशः SHgS बंकन (bending) और SCN वंकन के अधिस्वरकों (overtone) की द्योतक हैं।

$Hg(SCN)_2$ को क्लोराइड और ब्रोमाइड से भी संकरित करने का प्रयत्न किया गया। इस सम्बन्ध में स्पेक्ट्रम जो मिले उन्हें सारणी 2 में दिया गया है। $Hg(SCN)_2$ में जब आयोडाइड का अत्याधिक्य मिलाया गया, तो स्पष्ट है कि HgI_4^{2-} बना और SCN^- मुक्त हुआ किन्तु जब $Hg(SCN)_2$ में क्लोराइड मिलाया गया, तो ऐसा प्रतीत होता है कि संकरण अवश्य हुआ और (HgSCN) कम्पनों में परिवर्तन हुआ। विशेष बात यह है कि Hg-S तनन आवृत्ति 270 cm.$^{-1}$ से कम हो गयी। यह आवृत्ति ठोस $Hg(SCN)_2$ से सम्बन्धित है, और कार्बनिक विलायकों में इसके बने विलयनों में विद्यमान है। संचयी रचना स्थिरांक (cumulation formation constant) सम्बन्धी उपात्त (data), जो $Hg(SCN)_2Cl^-$ आयन पर प्राप्त किए गए, इस बात के सूचक हैं कि यह आयन काफ़ी स्थायी है। क्लोराइड द्वारा संकरण होता है, इसका कोई सीधा प्रमाण नहीं है। बहुत संभव है कि Hg-Cl बन्ध की आयनी-प्रकृति काफ़ी ऊँची हो और जो तनन कम्पन है, उससे वहुत ही क्षीण रामन् रेखा बनती हो।

Raman Memorial Volume
Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14. *No* 3-4. *July-Oct.* 1971, *Pages* 23-30

RAMAN SPECTRA OF MIXED HALO-THIOCYANATO-MERCURATE (II) COMPLEXES

By

R. P. J. COONEY† AND J. R. HALL

Chemistry Dept., University of Qeensland, St. Lucia, Brisbane, Australia, 4067.

(*Received*—June 16, 1971)

SUMMARY

Raman spectra of mercury (II) halides in aqueous solutions of potassium thiocyanate have been obtained. Evidence points to the formation of mixed anionic complexes $Hg(SCN)_xI_y^{-(x+y-2)}$ in the iodide system. Spectra of mercury (II) thiocyanate in concentrated chloride solution indicate the formation of mixed anionic complexes. $Hg(SCN)_2$ is converted to HgI_4^{2-} in the presence of a large excess of iodide.

INTRODUCTION

A preliminary vibrational spectroscopic study of species of the type $Hg(SCN)_2X_2^{2-}$, where X is halide, has been reported by Tramer[1]. Ionophoretic, spectrophotometric and solubility measurements[2] have indicated that addition of alkali iodide and alkali thiocyanate together to mercury (II) perchlorate solution does not result simply in the formation of HgI_4^{2-} and $Hg(SCN)_4^{2-}$. Equilibria involving the component species $HgI_3(SCN)^{2-}$ and $HgI_2(SCN)_2^{2-}$ have been invoked.

The present investigation was pursued with a view to detecting these iodo complexes and also to establishing whether comparable chloro and bromo complexes exist.

---

†Present address :
Chemistry Dept. University of Newcastle, New South Wales, Australia, 2308.

EXPERIMENTAL

Mercury (II) thiocyanate was prepared as described in a previous paper[3]. Alkali halides and potassium thiocyanate were Analytical Reagent grade. Mercury (II) halides were BDH laboratory reagent grade.

Raman spectra were recorded using techniques decribed previously[4]. Polarization measurements indicated that all lines were polarized, except for the SCN bending modes (ca. 460 cm^{-1}) and the very weak features about 100 cm^{-1}, for which polarization data were inconclusive.

RESULTS AND DISCUSSION

For the system $Hg^{2+}/SCN^-/X^-$, the most significant regions of the Raman spectrum are 100-400 cm^{-1} (mercury-ligand stretching), 400-500 cm^{-1} (SCN bending), 700-800 cm^{-1} (carbon-sulphur stretching) and 2000-2200 cm^{-1} (carbon-nitrogen stretching). These general assignments are based on those reported in earlier investigations dealing with $Hg(SCN)_2$[3], CH_3HgSCN[3] and HOHgSCN[5]. The mercury-ligand vibrational frequency is a sensitive indicator of coordination change[6], while the C-S and C-N stretching frequencies have been used to distinguish between S- and N-bonded thiocyanate[1].

Table 1 summarises the results obtained when Raman spectra are recorded of solutions of mercury (II) halides to which potassium thiocyanate has been added. For comparison, the Raman spectra of $Hg(SCN)_4^{2-}$, free SCN^-, mercury (II) halides and tetrahalomercurate (II) complex anions are included.

In the chloride and bromide solutions no lines are attributable to the parent dihalides but the strongest line (C-N stretch) of free thiocyanate is detected. Although features are observed which match the spectrum for $Hg(SCN)_4^{2-}$ (and whose presence would imply the possible formation of HgX_4^{2-}), the established stability of mixed thiocyanato-bromomercurate (II) ions[7], for example, indicates that the binary anions, $Hg(SCN)_4^{2-}$ and $HgBr_4^{2-}$ would be unlikely to coexist in solution without appreciable mixing. The 171 cm^{-1} line in the bromide solution lies between the symmetric stretching frequencies for $HgBr_2$[8] and $HgBr_4^{2-}$ [9], [10]. It is assigned to the Hg-Br stretch of $HgBr_2(SCN)_x^{x-}$. The absence from the chloride solution of a line attributable to the Hg-Cl stretch of the corresponding species may mean that the Hg-Cl bond is significantly ionic.

The spectrum of the solution of HgI_2 and thiocyanate shows clear evidence for mixed anionic complexes of the type $Hg(SCN)_xI_y{}^{-(x+y-2)}$. Not all thiocyanate is involved in complexation since lines at 748 and 2068 cm^{-1} are observed. Also

TABLE 1

Raman spectra of mercury (II) halides in the presence of thiocyanate

$HgCl_2$(1M) + SCN^-(2M)	$HgBr_2$(1·5M) + SCN^-(2M)	HgI_2(0·7M) + SCN^-(2M)	HgX_2* X=Cl, Br, I	HgX_4^{2-}* (X=Cl, Br, I)	$Hg(SCN)_4^{2-}$	SCN^-	Approx. description of mode.
~100 m,br†	~100 m, br	—	—	—	~100 m, br	—	δ(SHgS)?
—	—	133 vst, br	—	117	—	—	ν(Hg-I)
—	—	—	156	—	—	—	ν(Hg-I)
—	171 vst,br	—	—	166	—	—	ν(Hg-Br)
—	—	221 vst, br	—	—	—	—	ν(Hg-S)
—	—	—	225	—	—	—	ν(Hg-Br)
243 vst,br	243 vst, br	—	—	—	239 vst	—	ν(Hg-S)
—	—	—	—	268	—	—	ν(Hg-Cl)
—	359 w, mbr	—	—	—	—	—	?
—	—	—	360	—	—	—	ν(Hg-Cl)
464 w, mbr	463 w, mbr	460 w, mbr	—	—	—	—	δ(SCN)
542 w, mbr	—	—	—	—		—	(100+464)?
716 st, sp	714 st, sp	717 m, sp	—	—	718 st	—	ν(C-S)
—	—	748 m, sp	—	—	—	747m	ν(C-S)
916 w, sp	916 w, sp	916 w, sp	—	—	—	—	2×δ (SCN)
2069 m, br	2064 m, br	2068 m, br	—	—	—	2068m	ν(C-N)
—	—	2104 vst, br	—	—	—	—	ν(C-N)
2120 vst, br	2117 vst, br	—	—	—	2114 vst	—	ν(C-N)

*sym Hg-X stretching. †w=weak, m=medium, st=strong, br=broad, sp=sharp, v=very,

$Hg(SCN)_4^{2-}$ does not appear to be present. The mixed anionic species are characterised by features ascribable to Hg-S stretching (221 cm^{-1}), SCN bending (460 cm^{-1}), C-S stretching (717 cm^{-1}) and C-N stretching (2104 cm^{-1}). The line at 133 cm^{-1} is attributed to Hg-I stretching. It lies between the values for the symmetric stretch of HgI_2[8] and HgI_4^{2-}[10], [11]. Supporting evidence for mixed anionic species is found[2] in changes in intensity and position of absorption bands on the addition of ionic thiocyanate to solutions of HgI_4^{2-}.

Lines in the spectra at ~100 cm^{-1} and 916 cm^{-1} are attributed to SHgS bending and the overtone of SCN bending respectively.

TABLE 2

Raman spectra of $Hg(SCN)_2$ in aqueous alkali halide solutions.

$Hg(SCN)_2$(3M) + LiCl(15M)	$Hg(SCN)_2$ + XS I^-	Approx. description of mode.
—	122 st	ν(Hg-I)
257 st, br	—	ν(Hg-S)
458 m, sp	—	δ(SCN)
723 m, sp	—	ν(C-S)
—	2073 st	ν(C-N)
2110 st, br	—	ν(C-N)

Experiments on complexation of $Hg(SCN)_2$ by chloride and iodide were also carried out and the spectral results are listed in Table 2. In the case of $Hg(SCN)_2$ in the presence of a large excess of iodide it is clear that HgI_4^{2-} has been formed and SCN^- liberated. When chloride is added to $Hg(SCN)_2$ solution, however, the results point to complexation and subsequent alteration of [HgSCN] vibrations. In particular, the Hg-S stretching frequency decreases from the value of about 270 cm^{-1} for solid $Hg(SCN)_2$ and its solutions in organic solvents[3]. Cumulative formation constant data for the ion $Hg(SCN)_2Cl^-$ indicate that this species is reasonably stable. There is no direct spectral evidence for complexation by chloride. It is probable that the ionic character of the Hg-Cl bond is relatively high, and the stretching vibration results in an intrinsically weak Raman line.

REFERENCE

1. Tramer, A., *J. Chem. Phys.*, 1962, **59**, 232.

2. Czakis-Sulikowska, D.M., *Rocznikii Chem.*, 1964, **8**, 1435.

3. Cooney, R.P.J., and Hall, J.R., *Aust. J. Chem.*, 1969, **22**, 2117.

4. Cooney, R.P.J., and Hall, J.R., J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 1966, **28**, 1679.

5. Cooney, R.P.J., and Hall, J. R., unpublished research.

6. Hester, R.E., *Coord. Chem. Rev.*, 1967, **2**, 319.

7. Czakis-Sulikowska. M., and Swinarski, A., *Roczniki Chem.*, 1962, **36**, 389.

8. Adams, D.M., "Metal Ligand and Related Vibrations" (Arnold : London, 1267) p. **52.**

9. Rolfe, D. A., Sheppard, D.E., and Woodward, L.A., *Trans. Fraday Soc.* 1954, **50**, 12.

10. Short, E.L., Waters, D. N., and Morris, D. F. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, **26**, 902.

    Kecki, Z. *Spectrochim. Acta*, 1962, **18**, 1165.

11. Moszynska, B., *C.R. Hebd. Seanc. Acad. Sci.*, Paris, 1963, **256**, 1261.

Raman Memorial Volume
Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14. *No.* 3-4 *July-Oct.* 1971 *Pages* 31-46

द्रव बेंज़ोल और हेक्सा-ड्यूटरो बेंज़ोल का रामन् स्पेक्ट्रम

एच० डब्ल्यू० श्रौटर, जे० बोफिलियस, एच० जे० फाल्गे,
एच० एच० हैकर और जे० ब्रैण्डमूलर
भौतिकी विभाग, म्यूनिख विश्वविद्यालय, जर्मनी

[प्राप्त—जून 7, 1971]

आर्गन (±) लेज़र उपकरण की सहायता से बेंज़ोल और हेक्साड्यूटरो बेंज़ोल के रामन् स्पेक्ट्रम का अध्ययन हमने किया है। इस प्रयोग पद्धति से हम इन यौगिकों के विध्रुवण की मात्रा, रामन् रेखाओं का विन्यास और उनके कतिपय संयुक्त स्वरकों (combination tones) की विवेचना करने में सफल हुए हैं। माइर और हॉर्निग (Hornig) ने अक्रिय निम्नतम दोलनों (ground oscillations) के विन्यास के सम्बन्ध में जो विचार प्रकट किए हैं, उनका हमारे प्रयोगों द्वारा समर्थन होता है। इसी प्रकार ब्रोडर्सन और लैंगसेथ ने 250-450 cm^{-1} के जो अवरक्त स्पेक्ट्रमदिए हैं, उनकी भी हमारे प्रयोगों से पुष्टि होती है।

भूमिका

सन् 1928 में सर सी० वी० रामन् ने द्रव बेंज़ोल पर कार्य करके प्रसिद्ध रामन् प्रभाव का आविष्कार किया [1]। प्रो० रामन् की मृत्यु के अनन्तर हमने यह आवश्यक समझा कि बेंजीन के रामन् स्पेक्ट्रम के अद्यावधि ज्ञान की और इसके न्यूनतम दोलनों के विन्यास की समीक्षा की जाय। सर्वप्रथम ग्रासमेन और वाइलर[2] ने 1933 में बेंजोल और उसके संयुक्त स्वरकों का विस्तृत अध्ययन आरम्भ किया। इसके बाद लार्ड और एण्ड्रूज़ [3] ने इङ्गोल्ड और अन्य विवेचकों[4] के प्रयोगों के आधार पर विवेचना की। माइर और हार्निग ने रामन् स्पेक्ट्रम और अवरक्त स्पेक्ट्रम पर फ़िर अपना कार्य 1949 में प्रकाशित किया। विशेष उल्लेखनीय अन्तर अवरक्त अवशोषण प्रान्त 1309 $cm.^{-1}$ सम्बन्धी ν_9 वाले अक्रिय दोलन (हर्ज़बुर्ग[6] की गणना के अनुसार और लार्ड और एण्ड्रूज के 1854 $cm.^{-1}$ से लेकर 450 $cm.^{-1}$ तक के प्राप्त में ν_9 वाले दोलन परिकलनों में मिला। सुशिस्की और मुल्डाखमेटॉफ़ ने रामन् रेखाओं के विध्रुवण की मात्रा निकाली थी [8]। Hg– उत्तेजन उपकरण के कारण अतिव्यापन (overlapping) होता है, इसलिए कुछ रेखाओं की संपुष्टि न हो सकी। हमारे प्रयोगों के कुछ फलों का प्रकाशन पहले भी हो चुका है [9]।

प्रयोगात्मक

रामन् स्पेक्ट्रम का उत्तेजन आर्ट लेज़र मोड 140 der Fa स्पेक्ट्रा फिजिक्स द्वारा निकाला गया, जिसमें 514·5 mm. पर 800 mW के लगभग का विचलन होता था। 150 μl आयतन के केपिलरी

अन्तराल पर लेज़र किरणें फोकस की गयी और इस कार्य के लिए अभिदृश्यक लेन्स $f=35$ mm. का प्रयोग किया गया जिसके विवर का अनुपात 1:1·4 था। डोपल मोनोक्रोमैटिक लेन्स की सहायता से जैरेल-एश 1 m. की अन्दर आने वाली किरणावलि का वर्धन किया जा सकता था। संसूचक (detector) के रूप में हमने फोटो-मल्टिप्लायर EMI 9558 B का प्रयोग किया, जिसके साथ चुम्बकीय विफोकसन का उपक्रम भी लगा था। स्टाइनहाइल अभिलेखी उपक्रम की सहायता से हमने अभिलेखन किया।

भीतर आनेवाली किरणावली के सम्मुख विश्लेषक को घुमाकर विध्रुवण की मात्रा निकाली गयी और इसकी सहायता से वह संशोधन भी किया जा सका जो उपकरण के ध्रुवण के कारण होता (विधि B[12])। बेकमन IRB 9 स्पेक्ट्रो-फोटोमीटर के द्वारा अवरक्त स्पेक्ट्रम लिया गया।

प्रेक्षण

चित्र 1 और 2 में बेंज़ोल (C_6H_6) और हेक्साड्यूटरो बेंजोल (C_6D_6) के रामन् स्पेक्ट्रम दिए गए हैं। ध्रुवण की मात्रा ρ_s, और सापेक्ष संशोधित तीव्रतायें I, और रेखाओं का विन्यास (दोनों यौगिकों का) साथ साथ सारणी 1 और 2 में दिया गया है। तरंग दैर्ध्य ± 1cm.$^{-1}$ तक की यथार्थता का दिया गया है। विध्रुवण की मापों में त्रुटि $\pm 10\%$ तक हो सकती है और यह त्रुटि बहुधा रामन् रेखाओं के क्षेत्र-मापन की अनिश्चितता के कारण है और कभी-कभी तो यह $\pm 30\%$ तक भी हो जाती है। ध्रुवण के लिये P_s और विध्रुवण के लिए d_p संकेतों का प्रयोग किया गया है। स्पेक्ट्रम रेखाओं की अपेक्षा समाकलित तीव्रताओं I को देना अच्छा समझा गया है। ν^4- नियम और अन्य कारकों में भी उचित संशोधन कर दिया गया है जिनपर आवृत्तियाँ निर्भर हैं। बेंज़ोल और हेक्साड्यूटरो बेंजोल की ν_2- रेखायें भी वहिर्वेशित की गई हैं $[I(\nu_2)=100]$। तीव्रता-मापन में संभवनीय त्रुटि 15-30% तक है [13]। एच० आर० मिसटाल [14] ने 100cm.$^{-1}$ से 600cm.$^{-1}$ क्षेत्र में द्रव बेंज़ोल के अवरक्त स्पेक्ट्रम का अध्ययन कर लिया है। इन लोगों ने वस्तुतः अति परिष्कृत द्रव्यों का उपयोग किया और उन्होंने माइर और हार्निङ्ग [5] का उपक्रम आवश्यक न समझा। सारणी 3 में ब्रोडन और लैंगसेथ[7] के स्पेक्ट्रम-विन्यास 250 cm.$^{-1}$ तक के विस्तार से दिए गए हैं और इन्हें चित्र 3 में भी व्यक्त किया गया है।

विवेचना

बेंज़ोल और हेक्साड्यूटरो बेंज़ोल दोनों में कुल 60 रामन् रेखायें पायी गयी हैं। सुशिस्की और मुल्डाखमेटॉफ़ [8] ने जितनी रेखायें बतायी थीं उनकी अपेक्षा 20 रेखायें और मिली हैं। ग्रासमन और वाइलर [2] ने जितनी रेखायें दीं, उनकी अपेक्षा 30 रेखायें और हैं। इनके अतिरिक्त कतिपय बहुत हलकी रेखायें भी देखी गयी हैं। यही नहीं, बहुत सी रेखाओं के तरंग दैर्ध्य और उनकी विध्रुवण मात्रायें अधिक यथार्थता से हम मापने में समर्थ रहे हैं। इस कारण हमें बहुत सी रेखाओं को नया विन्यास देना पड़ा है। निम्नतम या मूल दोलनों (ground oscillations) के सम्बन्ध में I_m के प्रेक्षणांकों में कोई परिवर्तन हमें तुलना करने पर नहीं मिला। हमने यह पता लगाने का प्रयत्न किया कि इन प्रेक्षणों में बेंजोल अणुओं में द्रवावस्था में कोई सममिति है या नहीं, पर इस बात की विवेचना संभव न हो सकी। जब अणु विभिन्न रूप में विरूपित होता है, तो स्पेक्ट्रम में अतिव्यापन हो जाता है। रामन् स्पेक्ट्रम में कई अक्रिय दोलन भी पाये गए। हेक्साड्यूटरो बेंजोल में दोलन ν_6, ν_7 bzw,

ν_{10} और ν_{20} पाये गये और तीव्रतम रेखा ν_2 की अपेक्षा से 5% के लगभग की रामन् तीव्रता पायी गयी। दोनों ही यौगिकों के रामन् स्पक्ट्रमों में कई अक्रिय दोलन अधिस्वरकों और संयोजी स्वरकों के साथ साथ पाये गए। दोनों के ही स्पेक्ट्रमों में दोलन ν_3 ($_2$g) अधिस्वरक $2\nu^3$ के रूप में और संयोजीस्वरक $\nu_3+\nu_{18}$ एवं ν_3+_{16} के रूप में पाये गये। दोनों ही के स्पेक्ट्रमों में अक्रिय दोलनों ν_6, ν_8, ν_9, ν_{10}, ν_{19} और ν_{20} के अधिस्वरक (overtone) पाये गए। दोनों ही के स्पेक्ट्रमों में संयोजी-स्वरक (combination tones) निम्न प्रकार के मिले—

$$\nu_4+\nu_{20},\ \ \nu_6+\nu_{14},\ \ \nu_8+\nu_{18},\ \ \nu_9+\nu_{10},\ \ \nu_9+\nu_{13},\ \ \nu_{17}+\nu_{20},\ \ \nu_{19}+\nu_{20}$$

इनमें सबसे अधिक उल्लेखनीय ν_9 और ν_{10} अधिस्वरकों का होना है। ये दोनों अधिस्वरक B_{2u} वर्ग के हैं। दोनों यौगिकों के स्पेक्ट्रमों में ν_9 और ν_{10} इन दोनों का संयोजन भी महत्व का है। माइर और हार्निङ्ग [5] ने जिन ν_9 दोलनों को प्राप्त किया, वे अवरक्त वैण्ड में 1309 cm.$^{-1}$ पर पाये जाते हैं। इन दोनों अधिस्वरकों और उनके संयोजनों में विशेषता यह भी है कि रामन् रेखाओं में इनकी तीव्रता भी वही है जो इनकी अवरक्त स्पेक्ट्रम में है। अतः जो विन्यास उनके सम्बन्ध में हमने दिया है, उसकी निस्सन्देह पुष्टि हो जाती है। इस कार्य [9] की सहायता से C_6H_6 के विवेचनात्मक ज्ञान की तो सम्पुष्टि हो जाती है किन्तु ν_5 और ν_7 दोलनों की स्थिति का यथार्थ पता रामन् रेखाओं से नहीं हो पाता। C_6D_6 यौगिक में ν_7 और ν_{10} दोनों दोलन लगभग साथ साथ मिलते हैं। यदि इनकी तुलना C_6H_6 के दोलनों से की जाय, तो यह निश्चय हो जाता है कि रेखा 1656 cm.$^{-1}$ वही है जो $2\nu_{10}$ है।

असरल या असंनादी (anharmonic) स्थितियाँ बहुधा 5 cm.$^{-1}$ से कम हैं। केवल दो उदाहरणों में इनका मान 10 cm.$^{-1}$ से अधिक पाया गया है। अधिस्वरकों और संयोजी स्वरकों के क्रम विन्यास का इनसे पता चलता है। तीव्रताओं की दृष्टि से 1% अधिकता पायी जाती है। C_6H_6 और C_6D_6 दोनों में ही एक सी स्थिति की पुष्टि होती है। एक और उल्लेखनीय बात यह है कि C_6H_6 में 2548 cm.$^{-1}$ रेखा का सीमान्त त्रिगुण संयोजनों $\nu_{17}+\nu_{19}+\nu_{20}$ के आधार पर समझा जा सकता है। किन्तु कोई ऐसी रेखा C_6D_6 में नहीं पायी गयी। हलकी रामन् रेखाओं में विन्यास किस प्रकार का है, इसके सम्बन्ध में निश्चय रूप से अभी कुछ नहीं कहा जा सकता।

कृतज्ञता-ज्ञापन

जर्मन रिसर्च ऑर्गनाइज़ेशन ने जो आर्थिक सहायता दी उसके लिये हम आभारी हैं। प्रो० महाबीर प्रसाद श्रीवास्तव के भी हम अभारी हैं जिन्होंने जर्मन निबन्ध के अनुवाद में हमें सहायता प्रदान की।

Raman Memorial Volume
Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14. *No* 3-4. *July-Oct.* 1971, *Pages* 31-46

ÜBER DAS RAMANSPEKTRUM VON FLÜSSIGEM BENZOL UND HEXADEUTEROBENZOL

By

H. W. SCHRÖTTER, J. BOFILIAS, H. J. FALGE, H. H. HACKER UND J. BRANDMÜLLER,
Sektion Physik der Universität München, Germany.

Dem Gedenken an Sir C.V. Raman gewidmet

(*Received*—Jun. 7, 1971)

Das Ramanspektrum von Benzol und Hexadeuterobenzol wurde mit Ar^{+}-Lasererregung untersucht. Dabei war es möglich, die Depolarisationsgrade der Ramanlinien vieler Ober- und Kombinationstöne zu messen und ihre Zuordnung zu überprüfen. Es ergibt sich eine Bestätigung der von MAIR und HORNIG angegebenen Zuordnung der inaktiven Grundschwingungen. Außerdem wurde das Infrarotspektrum im Bereich von 250–450cm^{-1} in Ergänzung der Messungen von BRODERSEN und LANGSETH untersucht.

I. Einleitung

1928 entdeckte C. V. RAMAN den nach ihm benannten Effekt an flüssigem Benzol[1]. Nach seinem Tode erscheint uns daher ein Überblick über die heutige Kenntnis des Ramanspektrums von Benzol und die Zuordnung seiner Grundschwingungen nützlich zu sein.

Der erste Versuch, das vollständige Ramanspektrum von Benzol einschließlich der Ober- und Kombinationstöne zu beobachten, wurde 1933 von GRASSMANN und WEILER[2] unternommen. LORD und ANDREWS[3] gaben 1937 aufgrund der von INGOLD u. M.[4] gemessenen Raman- und Infrarot-Spektren eine Zuordnung der inaktiven Grundschwingungen an, die jedoch 1949 von MAIR und HORNIG[5] revidiert wurde. Den wesentlichsten Unterschied stellte die Zuordnung der inaktiven Schwingung ν_9 [Numerierung nach HERZBERG[6]] zu einer schwachen Infrarotabsorption in flüssigem Benzol bei 1309 cm^{-1} dar, während LORD und ANDREWS $\nu_9=1854$ cm^{-1} angegeben hatten. Das Infrarotspektrum von Benzol

wurde von BRODERSEN und LANGSETH[7] gründlich untersucht, jedoch nur bis 450 cm^{-1}. Die Depolarisationsgrade der Ramanlinien 2. Ordnung wurden von SUSHCHINSKIJ und MULDAKHMETOV[8] gemessen, infolge der verwendeten Hg-Erregung konnten aber einige Linien wegen Überlagerungen nicht erfaßt werden. Ein Teilergebnis unserer Messungen wurde bereits veröffentlicht[9].

II. Experimentelles

Die Erregung der Raman-Spektren erfolgte mit einem Ar^+-Laser Mod. 140 der Fa. Spectra-Physics mit einer Leistung von ca. 800 mW bei 514,5 nm. Der Laserstrahl wurde in eine Kapillarküvette von ca. 150 μl Volumen fokussiert. Mit einem Objektiv von $f=35$ mm Brennweite und einem Öffnungsverhältnis von 1 : 1,4 wurde das wirksame Streuvolumen auf den Eintrittsspalt eines Jarrell-Ash 1 m Doppelmonochromators vergrößert abgebildet. Als Detektor wurde ein Photomultiplier EMI 9558 B mit einer Vorrichtung zur magnetischen Defokussierung[10] verwendet. Zur Registrierung diente die Steinheil-Registriereinrichtung mit Verhältnisschaltung [siehe[11]].

Die Messung der Depolarisationsgrade erfolgte durch Drehung eines Analysators vor dem Eintrittsspalt (Methode b in[12]), wobei die Werte mit der Apparatepolarisation korrigiert werden mußten.

Die Infrarotspektren wurden mit dem Beckman IR-9 Spektralphotometer mit CsJ-Austauschoptik aufgenommen.

III. Ergebnisse

Die Ramanspektren von Benzol C_6H_6 und Hexadeuterobenzol C_6D_6 sind in den Figuren 1 und 2 wiedergegeben. Da auf den Nachweis von Ober- und Kombinationstönen besonderer Wert gelegt wurde, sind die Spitzen der eine Schreiberbreite übersteigenden Linien abgeschnitten.

Die Depolarisationsgrade ρ_s, die relativen korrigierten Intensitäten I und die Zuordnung der Linien sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Die angegebenen Wellenzahlen sind auf ± 1 cm^{-1} genau. Der Fehler der Depolarisationsgradmessung liegt in der Größenordung von $\pm 10\%$ und ist zum Teil durch die Unsicherheit der Flächenmessung der Ramanlinien bedingt; wenn er $\pm 30\%$ übersteigt, wurde nur die Bezeichnung p (polarisiert) oder dp (depolarisiert) angegeben. Die integrierten Intensitäten I sind bezüglich der spektralen Empfindlichkeit, des ν^4-Gesetzes und anderer frequenzabhängiger Faktoren korrigiert und auf die ν_2- Linie von Benzol bzw. Hexadeuterobenzol bezogen $[I(\nu_2)=100]$. Der Fehler der Intensitätsmessung liegt zwischen 15 und 30%, bei größerer Unsicherheit wird auf die Mitteilung verzichtet. Auf die Meßmethode wird an anderer Stelle ausführlicher eingegangen [13].

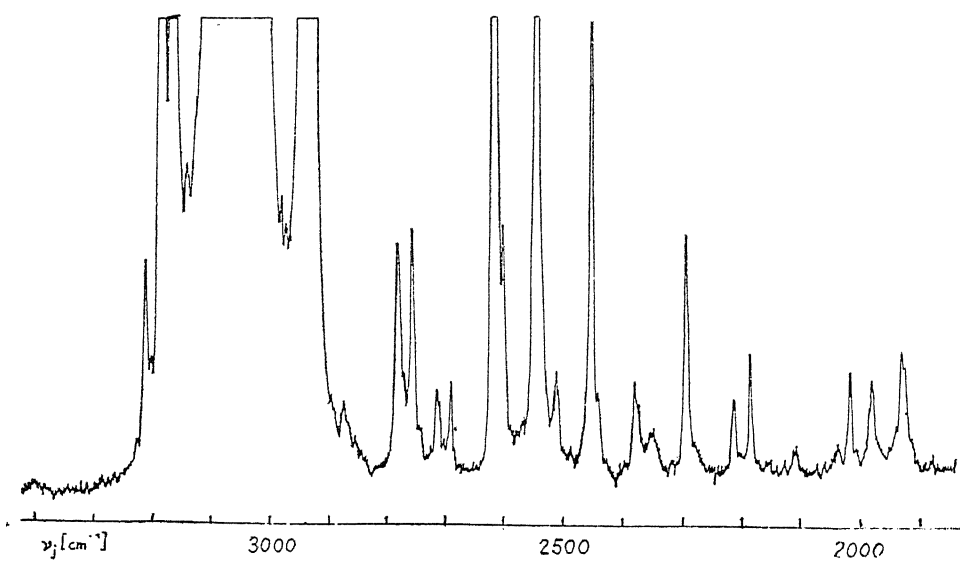
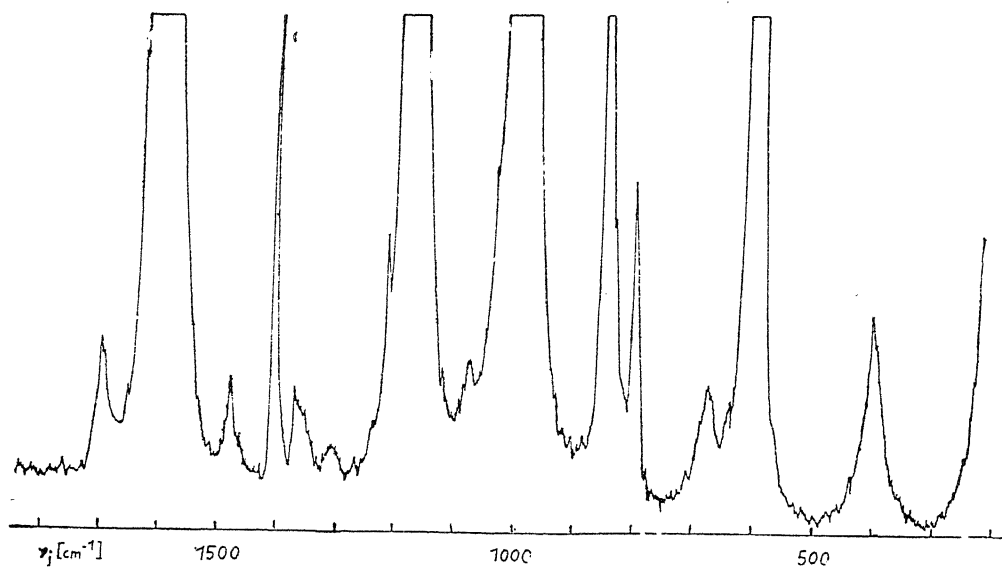



Fig. 1. Raman-Spektrum von Benzol C_6H_6. Spalt 3 cm^{-1}, Registriergeschwindigkeit 50 cm^{-1}/min, Zeitkonstante 2 sec, Photomultiplierspannung 1, 6 kV, Erregerwellenlänge 514, 5 nm, Leistung 800 mW.

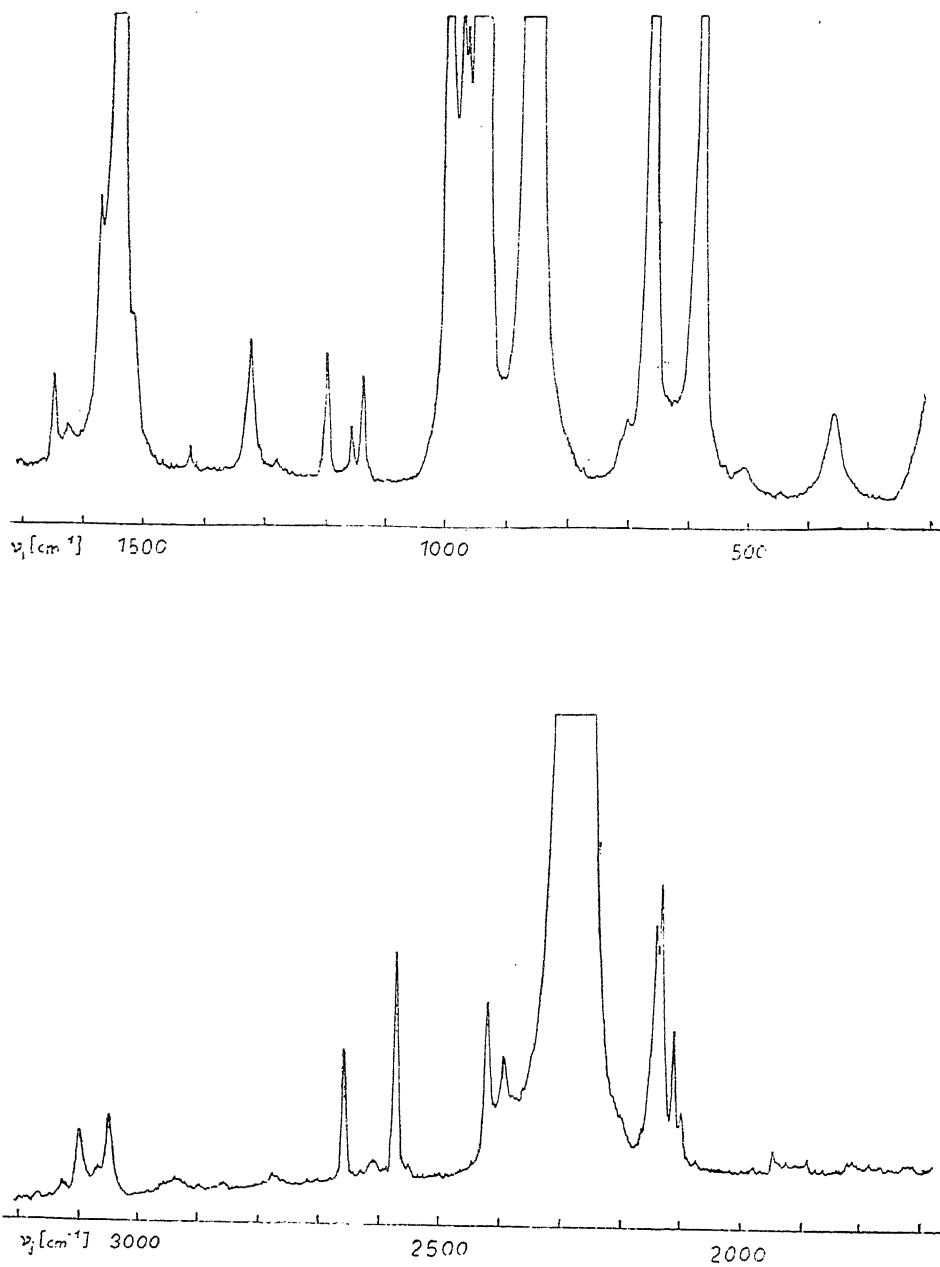



Fig. 2. Raman-Spektrum von Hexadeuterobenzol C_6D_6. Registrierdaten wie Fig. 1.

Tabelle 1
Ramanspektrum von Benzol C_6H_6

Zuordnung	Wellenzahl cm^{-1}	Depolarisations-grad ρ_s	Intensität I	Symmeterie-rasse
ν_{20}	403	0,62	1	E_{2u}
ν_{18}	608	0,78	8	E_{2g}
ν_4	682	0,7	0,7	A_{2u}
$2\nu_{20}$	804	0,33	0,5	$A_{1g}+E_{2g}$
ν_{11}	849	0,79	2,5	E_{1g}
ν_2	992	0,02	100	A_{1g}
$\nu_4+\nu_{20}$	1081	0,5	0,2	E_{2g}
ν_{17}	1178	0,8	11	E_{2g}
$2\nu_{18}$	1216	p	0,1	A_{1g}
ν_9 } $\nu_{18}+\nu_8$ }	1310	0,65	—	B_{2u} E_{1g}
$2\nu_4$ $\nu_{19}+\nu_{20}$	1361 } 1369 }	0,18	0,1	A_{1g} $A_{1g}+E_{2g}$
$2\nu_8$	1406	<0,01	0,4	A_{1g}
	1442	dp	—	
ν_{13}	1482	0,77	0,2	E_{1u}
ν_{16} $\nu_2+\nu_{18}$	1588 } 1607 }	0,8	17	E_{2g}
$2\nu_{11}$	1699	0,11	0,3	A_{1g}
	1763	p	—	
$\nu_{13}+\nu_{20}$ } $\nu_8+\nu_{17}$ }	1882	0,6	—	E_{1g}
$2\nu_{19}$	1936	0,03	0,2	A_{1g}
$\nu_3+\nu_{18}$	1954	dp	—	E_{2g}
$2\nu_2$	1987	0,2	0,2	A_{1g}
$2\nu_6$	2025	0,25	0,1	A_{1g}
$\nu_6+\nu_{14}$	2046	dp	—	E_{2g}
$\nu_{10}+\nu_{19}$	2115	0,6	—	E_{1g}

Zuordnung	Wellenzahl cm^{-1}	Depolarisations-grad ρ_s	Intensität I	Symmetrie-rasse
	2164	p	—	
$\nu_2+\nu_{17}$	2175	dp	—	E_{2g}
$\nu_{16}+\nu_{18}$	2191	p	0,1	$A_{1g}+E_{2g}$
	2201	dp	—	
$\nu_{18}+(\nu_2+\nu_{18})$	2219	0,2	0,05	$A_{1g}+E_{2g}$
$\nu_4+\nu_{17}+\nu_{20}$	2272	p	—	$A_{1g}+E_{2g}$
$2\nu_{10}$	2298	<0,2	0,2	A_{1g}
$2\nu_{17}$	2356	0,44	0,05	A_{1g}
$\nu_1-\nu_4$?	2384	p	0,1	A_{2u} ?
$\nu_9+\nu_{10}$	2458	0,023	0,7	A_{1g}
$\nu_{13}+\nu_{14}$	2513	dp	0,1	$(A_{1g}+)E_{2g}$
$\nu_{20}+\nu_{19}+\nu_{17}$	2548	0,04	0,8	$A_{1g}+E_{2g}$
	2578	0,47	—	
	2602	0,15	0,06	
$2\nu_9$	2618	0,04	1.3	A_{1g}
$2\nu_3$	2694	0,07	0,1	A_{1g}
$\nu_1+\nu_{11}+\nu_{17}$	2708	dp	—	$B_{2u}+E_{1u}$
$4\nu_4$?!	2720	<0,25	0,1	A_{1g}
$\nu_{16}+\nu_{17}$	2758	0,12	0,2	$A_{1g}+E_{2g}$
$(\nu_2+\nu_{18})+\nu_{17}$ } $\nu_9+\nu_{13}$ }	2783	0,5	0,3	{ $A_{1g}+E_{2g}$ { E_{2g}
	2854	p	—	
	2873	p	0,1	
$\nu_3+\nu_{16}$	2928	0,5	0,8	E_{2g}
$\nu_3+(\nu_2+\nu_{18})$	2937	p	0,2	E_{2g} ?
$2\nu_{13}$	2950	0,18	6,7	$A_{1g}+E_{2g}$
ν_{15}	3047	0,75	12	E_{2g}
ν_1	3061	0,04	62	A_{1g}
	3146	p	0,1	

Zuordnung	Wellenzahl cm^{-1}	Depolarisationsgrad ρ_s	Intensität I	Symmetrierasse
$2\nu_{16}$	3168	0,04	1	$A_{1g}+E_{2g}$
$\nu_{16}+(\nu_2+\nu_{18})$	3188	0,035	1,4	$A_{1g}+E_{2g}$
$2(\nu_2+\nu_{18})$	3214	p	0,2	$A_{1g}+E_{2g}$

TABELLE 2

Ramanspektrum von Hexadeuterobenzol C_6D_6

Zuordnung	Wellenzahl cm^{-1}	Depolarisationsgrad ρ_s	Intensität I	Symmetrierasse
ν_{20}	352	0,65	6,5	E_{2u}
$\nu_{19}-\nu_4$	441	dp	—	E_{1g}
ν_4	503	0,81	0,2	A_{2u}
ν_{18}	580	0,68	38	E_{2g}
ν_{11}	664	0,73	42	E_{1g}
$2\nu_{20}$?	700	dp	0,1	$A_{1g}+E_{2g}$?
ν_{19}	791	0,76	0,1	E_{2u}
ν_7, ν_{10}	828	0,53	4	B_{2g},B_{2u}
$\nu_{20}+\nu_4$	847	0,8	17	E_{2g}
ν_{17}	870	0,75	61	E_{2g}
ν_2	945	0,01	100	A_{1g}
ν_6	968	0,08	4,8	B_{1u}
$\nu_{16}-\nu_{18}$	975	0,05	7,3	A_{1g}
$2\nu_4$	1002	0,04	16	A_{1g}
$\nu_{19}+\nu_{20}$	1142	p	1,8	$A_{1g}+E_{2g}$
$2\nu_{18}$	1160	0,4	0,7	A_{1g}
$\nu_{18}+\nu_8$	1175	0,55	0,4	E_{1g}
$2\nu_8$	1202	p	1,8	A_{1g}
$\nu_8+\nu_{11}$	1268	dp	—	E_{2g}
ν_9,$\nu_4+\nu_{19}$	1285	0,62	0,5	B_{2u}, E_{2g}

Zuordnung	Wellenzahl cm^{-1}	Depolarisationsgrad ρ_s	Intensität I	Symmetrierasse
$2\nu_{11}$	1328	0,02	4,4	A_{1g}
$\nu_7+\nu_8$	1428	p	0,4	A_{1g}
$\nu_2+\nu_{18}$	1521	dp	3	E_{2g}
ν_{16}	1554	0,7	56	E_{2g}
ν_{19}	1582	0,75	3	$E_{2g}+A_{1g}$
$\nu_2+\nu_{11}$	1610	0,75	0,6	E_{1g}
$\nu_3+\nu_{18}$	1634	0,85	0,7	E_{2g}
$(2\nu_7)$, $2\nu_{10}$	1656	p	0,9	A_{1g}
$\nu_{13}+\nu_{20}$	1678	dp	—	E_{1g}
$\nu_{20}+\nu_4+\nu_{17}$	1717	p	—	$A_{1g}+E_{2g}$
$\nu_6+\nu_{14}$	1773	—	—	E_{3g}
$\nu_1-\nu_4$?	1788	dp	—	A_{2u} ?
$\nu_2+\nu_{17}$	1812	dp	—	E_{2g}
$2\nu_2$	1888	p	0,2	A_{1g}
$\nu_2+\nu_{17}$	1921	p	—	E_{2g}
$2\nu_6$	1944	p	0,3	A_{1g}
$\nu_9+\nu_{19}$	2075	dp ?	0,2	E_{1g}
$2\nu_3$	2099	0,4	0,6	A_{1g}
$\nu_9+\nu_{10}$	2112	0,56	1,5	A_{1g}
$\nu_{16}+\nu_{18}$	2133	0,11	3,5	$A_{1g}+E_{2g}$
$\nu_{13}+\nu_{14}$	2140	0,76 }	4,3	$(A_{1g})+E_{2g}$
$\nu_{16}+\nu_8$	2153	dp }		E_{1g}
ν_{15}	2267	0,75	16	E_{2g}
ν_1	2295	0,1	37	A_{1g}
	2376	dp	—	
$\nu_2+\nu_{18}+\nu_{17}$	2394	0,27	2,8	$A_{1g}+E_{2g}$
$\nu_{16}+\nu_{17}$	2420	p	3,4	$A_{1g}+E_{2g}$
$2\nu_4+\nu_{16}$?	2551	0,54	—	E_{2g}
$2\nu_9$	2573	p	3	A_{1g}

Zuordnung	Wellenzahl cm^{-1}	Depolarisations-grad ρ_s	Intensität I	Symmetrie-rasse
$\nu_9+\nu_{13},\nu_3+\nu_{16}$	2610	0,54	0,9	E_{2g}
$\nu_2+\nu_{17}+\nu_7$	2636	0,39	0,4	E_{2g}
$2\nu_{13}$	2660	p	1,5	$A_{1g}+E_{2g}$
$\nu_{12}+\nu_4$	2777	0,7	0,6	E_{2g}
	2940	0,8	0,8	
$2(\nu_2+\nu_{18})$	3050	0,27	2,3	$A_{1g}+E_{2g}$
	3070	0,65	0,7	
$2\nu_{16}$	3100	0,43	2	$A_{1g}+E_{2g}$
$\nu_{17}+\nu_{15}$	3130	0,47	0,5	$A_{1g}+E_{2g}$

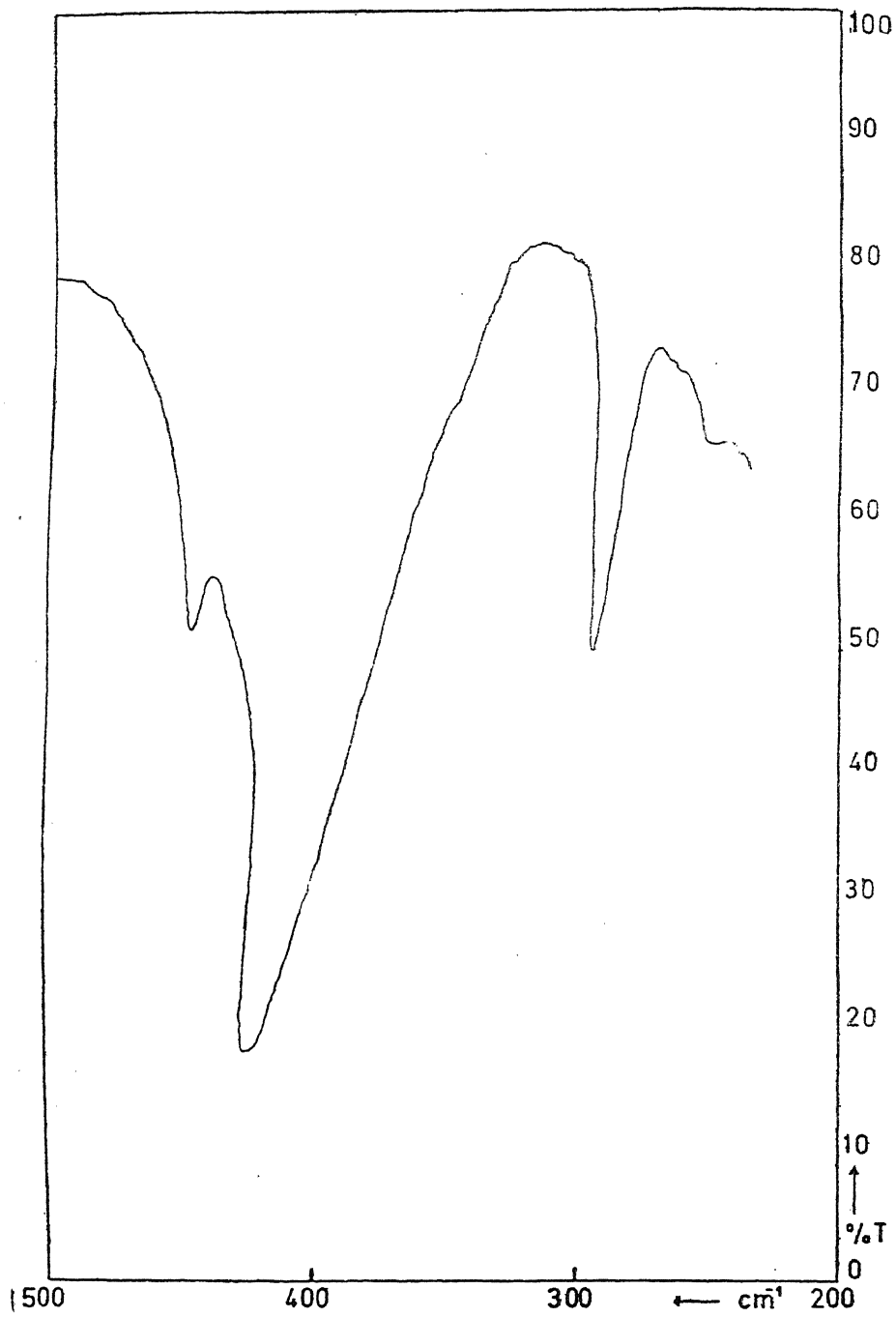



Fig. 3. IR-Spektrum von Benzol C_6H_6. Schichtdicke 3 mm.

Das Infrarotspektrum von Benzol im Bereich von 100 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} wurde bereits von H.R. WYSS et al. [14] in der flüssigen Phase untersucht. Jedoch verwendeten diese Autoren eine offensichtlich verunreinigte Substanz und berücksichtigten die von MAIR und HORNIG[5] geänderte Zuordnung nicht. Ergänzend sei deshalb die Erweiterung der Spektren von BRODERSEN und LANGSETH[7] bis 250 cm^{-1} in Tabelle 3 angegeben und in Figur 3 dargestellt.

TABELLE 3

IR-Spektrum von flüssigem Benzol von 250—500 cm^{-1}

Zuordnung	Wellenzahl cm^{-1}
$\nu_{19}-\nu_8$	265 b
$\nu_8-\nu_{20}$	302
$\nu_{19}-\nu_{18}$	362 sh
ν_{20}	404
$\nu_{11}-\nu_{20}$	447

b=breit, sh=Schulter

IV. Diskussion

Insgesamt wurden fast 60 Linien in Ramanspektrum von Benzol registriert und ebensoviele von Hexadeuterobenzol. Ein Vergleich mit früheren Ergebnissen zeigte, daß etwa 20 Linien gegenüber SUSHCHINSKIJ und MULDAKHMETOV[8] und 30 Linien gegenüber GRASSMANN und WEILER[2] neu beobachtet wurden. Es handelt sich jedoch meistens um relativ schwache Linien. Andererseits wurde bei einer Reihe bereits bekannter Linien Wellenzahl und Depolarisationsgrad genauer bestimmt. Dies hatte für manche der betreffenden Linien eine neue Zuordnung zur Folge. Im Falle der Grundschwingungen ergab sich jedoch keine Änderung gegenüber [8].

Es wurde untersucht, ob sich aus den Daten eine in eindeutiger Weise erniedrigte Symmetrie des Benzolmoleküls in der Flüssigkeit ableiten läßt. Dies war jedoch nicht möglich. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß das beobachtete Spektrum eine Überlagerung der Spektren von durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen in verschiedener Weise deformierten Molekülen darstellt.

Eine Reihe von inaktiven Schwingungen wurde im Raman-Spektrum beobachtet. Bei Hexadeuterobenzol haben die Schwingungen ν_6, ν_7 bzw. ν_{10} und ν_{20} eine Ramanintensität von ca. 5% von der der intensivsten Linie ν_2. Die Lage der nicht direkt

beobachteten inaktiven Grundschwingungen kann aus ihrem Beitrag zu Ober- und Kombinationstönen erschlossen werden.

Eine große Zahl von inaktiven Schwingungen erscheint mit Obertönen und Kombinationen sowohl im Ramanspektrum des C_6H_6 als auch des C_6D_6. Die Schwingung $\nu_3(A_{2g})$ tritt z.B. als Oberton $2\nu_3$ und als Kombinationston $\nu_3+\nu_{18}$ und $\nu_3+\nu_{16}$ in beiden Spektren auf. Weitere beiden Spektren gemeinsame Obertöne wurden von den inaktiven Schwingungen ν_6, ν_8, ν_9, ν_{10}, ν_{19} und ν_{20} beobachtet. An Kombinationstönen sind diese Schwingungen ebenfalls in beiden Spektren beteiligt mit $\nu_4+\nu_{20}$, $\nu_6+\nu_{14}$, $\nu_8+\nu_{18}$, $\nu_9+\nu_{10}$, $\nu_9+\nu_{13}$, $\nu_{13}+\nu_{20}$, $\nu_{19}+\nu_{20}$.

Von besonderer Bedeutung ist dabei das Auftreten der Obertöne von ν_9 und ν_{10}, der beiden Schwingungen der Rasse B_{2u}, sowie ihrer Kombination $\nu_9+\nu_{10}$ in beiden Spektren. Die durch MAIR und HORNIG[5] erfolgte Zuordnung der Schwingung ν_9 zu einer schwachen IR-Bande bei 1309 cm^{-1} war lange umstritten. Die Tatsache, daß die Obertöne und die Kombination beider Schwingungen im Ramanspektrum mit vergleichbaren Intensitäten beobachtet werden, sollte den letzten Zweifel an ihrer Zuordnung beseitigen. Das Ergebnis einer Voruntersuchung an C_6H_6 allein[9] konnte durch die Ergebnisse dieser Arbeit voll bestätigt werden.

Nur die Lage der Schwingungen ν_5 und ν_7 ist nicht aus dem Raman-Spektrum zu erschließen. In C_6D_6 fällt ν_7 fast mit ν_{16} zusammen, ein Vergleich mit C_6H_6 spricht dafür, daß die Linie 1656 cm^{-1} im wesentlichen $2\nu_{10}$ ist.

Die Anharmonizitäten sind meist geringer als 5 cm^{-1}, nur in einigen Fällen kommen Werte bis zu höchstens 10 cm^{-1} vor. Bei der Zuordnung wurde darauf geachtet, daß Obertöne und Kombinationen, die zu Linien führen, deren Intensität mehr als 1% der Intensität von ν_2 beträgt, für C_6H_6 und C_6D_6 übereinstimmend verwendet werden. Überraschend bleibt, daß die etwa an dieser Grenze liegende Linie 2548 cm^{-1} von C_6H_6 nur mit der Dreifachkombination $\nu_{17}+\nu_{19}+\nu_{20}$ erklärt werden kann, während im Spektrum von C_6D_6 keine entsprechende Linie beobachtet wird. Bei den schwächeren Ramanlinien bleibt eine Reihe von Zuordnungen fraglich, manche müssen ganz offengelassen werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

1. C.V. Raman, Nature, **121,** 619, (1928).

2. P. Grassmann und J. Weiler, Z. Physik, **82,** 761, (1933).

3. R. C. Lord and D. H. Andrews, J. Phys. Chem., **41,** 149, (1937).

4. W. R. Angus, C. K. Ingold, and A. H. Leckie, J. Chem. Soc. (London) 1936, p. 925;

C. R. Bailey, J. B. Hale, C. K. Ingold, and J. W. Thompson, J. Chem. Soc. (London) 1936, p. 931.

5. R. D. Mair and D. F. Hornig, J. Chem. Phys. **17,** 1236, (1949).

6. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, Toronto-New York-London 1945.

7. S. Brodersen and A. Langseth, Kgl. Danske Vidensk. Selskab., Mat. Fiz. Medd. **1,** 1 (1956).

8. M. M. Sushchinskij and Z. M. Muldakhmetov, Opt. Spectry. **16,** 1236, (1964).

9. H. W. Schrötter and J. Bofilias, J. Mol. Structure **3,** 242, (1969).

10. J. A. Topp, H. W. Schrötter, H. Hacker, and J. Brandmüller, Rev. Sci. Instr. **40,** 1164, (1969).

11. H. W. Schrötter, Z. angew. Physik, **12,** 275, (1960).

12. J. Brandmüller, K. Burchardi, H. Hacker, and H. W. Schrötter, Z. angew. Physik **22,** 177, (1967).

13. B. Kellerer, H. H. Hacker, and J. Brandmüller, Indian Journal of Pure and Applied Physics (im Druck).

14. H. R. Wyss, R. D. Werder, and H. H. Günthard, Spectrochimica Acta, **20,** 573, (1964).

Raman Memorial Volume
Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14. *No.* 3-4 *July-Oct.* 1971 *Pages* 47-55

चतुष्कोणीय $BaTiO_3$ में प्रकाशीय फोनॉनों और पोलेरिटॉनों द्वारा रामन् प्रकीर्णन

ए. पिकज़ुक और ई. बुर्स्टाइन

भौतिक विभाग तथा द्रव्य संरचना अनुसन्धानशाला,
पेनसिलवेनिया विश्वविद्यालय, फिलाडेलफिया

[प्राप्त—जुलाई 12, 1971]

सारांश

इस शोध प्रबन्ध में हम चतुष्कोणीय बेरियम टाइटैनेट, $BaTiO_3$, में प्रकाशीय फोनॉनों द्वारा प्राप्त रामन् प्रकीर्णन दे रहे हैं। ये फोनॉन बेरियम टाइटेनेट की लोहचुम्बकीय अक्ष की अपेक्षा से एक ऐसे विशेष कोण पर संचरित हो रहे थे कि मानों वे A_1 और E सममितिक फोनॉन के युग्म हों। हमारे उपात्तों से यह प्रदर्शित हुआ कि प्रबलतः अवमन्दित "मृदु" E सममितिक प्रकाशीय फोनॉनों के कारण 150cm.$^{-1}$ तक की ऊँची आवृत्तियों पर युग्मित विधाओं का पर्याप्त अवमन्दन हो जाता है।

1. भूमिका

चतुष्कोणीय बेरियम टाइटेनेट ($BaTiO_3$) के रामन्-स्पेक्ट्रम की विवेचना बहुत समय से विवादास्पद रही है।[1–5] A_1 सममितिक अनुप्रस्थप्रकाशीय (अ-प्र TO) फोनॉन विशेषतया तीन बैण्ड देते हैं, जिनमें से दो बैण्ड 270cm.$^{-1}$ और 520cm.$^{-1}$ वाले तो काफी चौड़े हैं, और 170cm.$^{-1}$ वाला बैण्ड सँकरा है। पिकज़ुक और उनके सहयोगियों ने [1] यह देखा कि C–अक्ष की अपेक्षा से प्रकीर्ण तरंग-सदिश की दिशा के साथ साथ बैण्डों की आवृत्ति में विस्थापन होता है और इन विस्थापनों के आधार पर उन्होंने यह कल्पना की कि ये बैण्ड प्रथम वर्ग के हैं। इसके विपरीत डाइडोमेनिको और उनके सहयोगियों ने [3] एवं रूसो और पोर्टो [4] ने यह बताया कि ये बैण्ड उच्चतर वर्ग के प्रक्रमों द्वारा उत्पन्न होते हैं। अपने एक पूर्वप्रकाशित शोधनिबन्ध में [5] हमने अभिवाह-उत्पन्न एकक-शासी $BaTiO_3$ क्रिस्टलों में होने वाले [6], सममितिक प्रकाशीय फोनॉनों और पोले रिटॉनों के कमरे के ताप के रामन्-प्रकीर्णनों के फलों और विश्लेषणों को अंकित किया है। इन प्रयोग-फलों के आधार पर और विशेषतया पोलेरिटॉन-प्रकीर्णन उपात्तों के आधार पर हम A सममितिक फोनॉनों के संरचना क्रम की निश्चयपूर्वक पुष्टि कर सकते हैं। प्रयोग द्वारा प्राप्त पोलेरिटॉन विक्षेपण वक्रों के विश्लेषण के आधार पर हमें C-(लोह-वैद्युत) अक्ष की अपेक्षा से निम्न आवृत्तिक परावैद्युतांक (ϵ_{cs}) का मान 37+5 मिला. (ϵ_{cs}) के इस मान का समर्थन

उस मान से भी होता है ($\epsilon_{cs}=36$) जो हमें लिडैन-सैक्स-टेलर (Lyddane Sachs-Teller, LST) सम्बन्ध के उपयोग से और A_1 सममितिक $q \approx 0$ प्रकाशीय फोनॉनों की आवृत्तियों से प्राप्त होता है। अभी थोड़े दिन हुए मिल्स और बेन्सन ने हमारे A_1 सममितिक पोलेरिटॉन उपात्तों का (जिसमें अवमन्दन प्रभाव भी सममिलित थे) विस्तृत विश्लेषण किया है।

अपने इस शोध प्रबन्ध में हम प्रकाशीय फोनॉनों का रामन् स्पेक्ट्रम दे रहे हैं। इन फोनॉनो का संचारण कोण लोह-वैद्युत अक्ष के साथ 0° और 90° से भिन्न कुछ भी हो सकता है और इनमें A_1 और E दोनों की मिश्रित सममिति है। मिश्रित युग्म-सममिति विधाओं की एक उल्लेखनीय विलक्षणता यह है कि इनकी सहायता से 'मृदु' E सममितिक प्रकाशीय फोनॉनों के साथ सम्बद्ध अवमन्दन की विवेचना करना संभव हो जाता है।

2. मिश्रित सममितिक विधाओं के रामन्-स्पेक्ट्रम

जब फोनॉन तरंग-सदिश और C अक्ष के बीच का कोण न तो 0° हो, और न 90°, एवं जब $\theta=0°$, और $\theta=90°$ के लिए शुद्ध A_1 और शुद्ध E सममिति हो, तो अवरक्त और रामन् सक्रिय प्रकाशीय फोनॉन ऐसे अनुदैर्ध्य स्थूल वैद्युत क्षेत्र के द्वारा युग्मित होंगे जो प्रकाशीय फोनॉन विधाओं से सम्बद्ध है। युग्मित विधायें कोण θ के साथ किस प्रकार सम्बद्ध हैं इसका परिकलन मरटन ने किया है [8], यद्यपि उसने इस परिकलन में अवमन्दन के प्रभाव पर ध्यान नहीं दिया।

कतिपय θ कोणों के लिए रामन् प्रकीर्णन स्पेक्ट्रम लिए गए। इन सबमें जैसा कि निर्देश (4) में दिया है, पोलेरिटॉन क्षेत्र से बाहर तरंग सदिश (q) मानों के लिए लगभग अग्रान्मुखी प्रकीर्णनज्यामिति का उपयोग किया गया। आपतित विकिरण x-अक्ष की दिशा में था, जिसका तरंग सदिश $q \perp x$ था, और प्रतिदर्श (Sample) को $q//z(\theta=0°)$ से लेकर $q//z(\theta=90°)$ तक x-अक्ष की अपेक्षा से घुमाया गया। चित्र 1 में वे स्पेक्ट्रम दिए गए हैं, जिनका सम्बन्ध (zz) (A_1 सममिति) और (zy)(E सममिति) वाले उन घटकों से है। रामन् प्रकीर्णन टेन्सर के इन घटकों में $\theta=45°$ रक्खा गया है। जैसा कि पहले वर्ग के प्रकीर्णन सम्बन्धी वरण-नियम के उपयोग से आशा की जा सकती है एवं विधाओं की मिश्रित सममिति से भी, दोनों (zz) और (zy) स्पेक्ट्रमों में एक ही आवृत्तियों पर शिखर पाया जाना चाहिए। दो बैण्ड, $460cm^{-1}$ वाला और $175cm^{-1}$ वाला, अनुपस्थित हैं, यह सम्भवतः इसलिए है कि उनकी प्रकीर्णन-दक्षता बहुत कम है। चित्र 1 में जो शिखर हैं, उनके स्थान और θ के अन्य मान वालों के शिखरों के स्थान भी मरटन के परिकलनों की पुष्टि करते हैं।

$34cm^{-1}$(अर्थात् E सममितिक मृदु TO फोनॉन की आवृत्ति) और $170cm^{-1}$ (अर्थात् निम्नतम A_1 सममितिक TO फोनॉन) की आवृत्ति के बीच के आवृत्ति क्षेत्र में जो मिश्रित A_1 और E सममितिक विधा है, वह विशेष महत्व की है। इससे अति अवमन्दित मृदु E सममितिक TO फोनॉन (जो विधा में मिश्रित है) के कुछ गुणधर्मों का परिचय प्राप्त होता है। चित्र 2 में 45° से छोटे θ वाले रामन् टेन्सर के (zz) घटक के स्पेक्ट्रमों का निम्न-आवृत्तिक अंश दिखाया गया है। जैसे-जैसे कोण θ घटता जाता है और जैसे-जैसे विधा की आवृत्ति मृदु TO फोनॉन की आवृत्ति के पास आती जाती है, बैंडों की आकृति से बढ़ते हुए अवमन्दन का प्रभाव झलकने लगता है। हमारी समझ में इसलिए होता है कि

मिश्रित मृदु TO फोनॉनों में अवमन्दन होने लगा है। इसका कारण यह है कि एक ही आवृत्ति-क्षेत्र में A_1 सममितिक पोलेरिटॉनों से सम्बन्ध रखने वाले बैण्डों की आकृति अतिशय अवमन्दन प्रभावों की विद्यमानता की सूचक नहीं है। इन प्रयोग-परिणामों से यह भी अभिप्राय निकलता है कि वह अवमन्दन जिसका सम्बन्ध चतुष्कोणीय के मृदु TO फोनॉन से है, तब तक अधिक बड़ा रहता है जब तक कि आवृत्तियाँ $150 cm^{-1}$ की कोटि की न हो जाये। जालक गतिकी सिद्धान्त के अनुसार जालक हैमिल्टोनियन के ऐसे असरल (असंनादी) पदों के साथ अवमन्दन सह-सम्बन्धित है जो उन प्रक्रमों के सूचक हैं, जिनमें प्रकाशीय फोनान क्षय होकर दो या अधिक फोनॉनों वाली अन्तिम अवस्था में पहुँच जाता है। यदि अवमन्दन-गुणांक बड़ा है, तो इसका अभिप्राय इतना ही नहीं कि कोई बड़ा असरल मैट्रिक्स अवयव विद्यमान है, यह भी कि अन्तिम फोनॉन अवस्थाओं का घनत्व भी अतिशय हो गया है। इस आधार पर हमारे प्रयोग-फल यह बताते हैं कि 0 और $150 cm^{-1}$ आवृत्ति-क्षेत्र में ऐसी अवस्थायें विद्यमान हैं जिनका बहु-फोनॉन संयुक्त-घनत्व काफी बड़ा है।

3. अन्तिम वक्तव्य

लोह-वैद्युत क्रिस्टलों में लम्बे तरंग दैर्ध्य वाले प्रकाशीय फोनॉनों की आवृत्तियाँ और अवमन्दन-गुणांक निकालने हों, तो पोलेरिटॉनों के द्वारा अथवा मिश्रित सममितिक-बहिःअक्षी प्रकाशीय फोनॉनों के द्वारा रामन् प्रकीर्णन निकालना चाहिए। यदि प्रकीर्णन-अध्ययन ऐसे पोलेरिटॉनों द्वारा किया गया है, जिनका संचरण किसी निर्दिष्ट दिशा में हो रहा हो, तो पोलेरिटॉनों के शिखरों की स्थितियाँ जिनका सम्बन्ध युग्मित फोटॉन TO फोनॉन विधियों द्वारा जनित प्रथम वर्गीय प्रकीर्णन से है तरंग-सदिश की परिमाप के फलन हैं। यदि प्रकीर्णन अध्ययन मिश्रित सममितिक प्रकाशीय फोनॉनों के द्वारा किया गया है, तो शिखरों की स्थितियाँ (जिनका सम्बन्ध सूक्ष्म अनुदैर्ध्य विद्युत्-क्षेत्र द्वारा युग्मित प्रकाशीय फोनॉनों के प्रथम वर्गीय अर्थात् एक फोनॉन वाले, प्रकीर्णन से है) प्रकीर्णी तरंग-सदिश की दिशाओं की फलन हैं। दोनों ही अवस्थाओं में द्वितीय वर्गीय, अर्थात् दो फोनॉन वाले, प्रकीर्णन सम्बन्ध रखने वाले शिखर प्रकीर्णी तरंग सदिश की परिमाप और दिशा पर नितान्त अनिर्भर हैं। अतः दोनों प्रकार के प्रकीर्णनों का उपयोग इस बात को स्पष्ट व्यक्त करने के लिए किया जा सकता है कि जो शिखर मिला है वह प्रथम वर्ग के प्रकीर्णी प्रक्रमों के कारण है अथवा द्वितीय वर्ग के।

चित्रों का विवरण

चित्र 1. A_1 और E सममितिक ऐसी विधाओं के लिए (zz) और (zy) रामन्-स्पेक्ट्रम, जो C_अक्ष की अपेक्षा से $\theta = 45°$ पर संचरित हो रही हों।

चित्र 2. (zz) रामन्-स्पेक्ट्रमों में ऐसे निम्न-आवृत्तिक बैण्ड, जिनका सम्बन्ध A_1 और E सममितिक प्रकाशीय फोनॉनों और E सममितिक मृदु फोनॉन विधा के पर्याप्त अधिमिश्रण के युग्मनों से है। तरंग-सदिश और C-अक्ष के बीच के कोण $\theta = 0°$ से लेकर $\theta = 35°$ तक के हैं।

Raman Memorial Volume
Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14. *No* 3-4. *July-Oct.* 1971, *Pages* 47-55

RAMAN SCATTERING BY OPTICAL PHONONS AND POLARITONS IN TETRAGONAL $BaTiO_3$*

By
A. PINCZUK† AND E. BURSTEIN
Department of Physics and Laboratory for Research on the
Structure of Matter, University of Pennsylvania
Philadelphia, Pennsylvania
(*Received*-July 12, 1971)

ABSTRACT

We present data on Raman scattering by optical phonons propagating at an angle to the ferroelectric axis in tetragonal $BaTiO_3$ which correspond to coupled A_1 and E symmetry phonons. The data show that the strongly damped "soft" E symmetry optical phonon contributes appreciably to the damping of the coupled modes at frequencies as high as 150 cm^{-1}.

I. Introduction

The interpretation of the Raman spectra of tetragonal $BaTiO_3$ has been the subject of some controversy[1-5]. In particular, the Raman spectrum of the A_1 symmetry transverse optical (TO) phonons exhibits three bands, two relatively broad bands centered at 270 cm^{-1} and 520 cm^{-1} and a narrow band centered at 170 cm^{-1}. Pinczuk et al.[1] have, on the basis of observed shifts in the frequency of the bands with direction of the scattering wave vector relative to the c-axis, concluded that the bands were first order. On the other hand, DiDomenico et al.[3] and Rousseau and Porto[4] consider the bands to originate in higher order scattering processes. In an earlier paper[5] we reported the results and analysis of the room temperature Raman scattering spectra of optical phonons and polaritons of A_1 symmetry in flux grown[6] single domain $BaTiO_3$ crystals. These results, and in particular the polariton scattering

*Work supported in part by the Army Research Office (Durham) and the Advanced Research Projects Agency.

†Present Address : Com. Nac. de Energia Atomica, Av. Liberador 8250, Buenos-Aires, Argentina.

data, have confirmed our assignments of the optical phonons of A_1 symmetry. From an analysis of the experimental polariton dispersion curves we were able to obtain a value ($\epsilon_{cs}=37\pm5$) for the low frequency dielectric constant along the c-(ferroelectric) axis. This value for ϵ_{cs} is in agreement with the value ($\epsilon_{cs}=36$) obtained using the Lyddane-Sachs-Teller (LST) relation and the frequencies of the $q\approx0$ optical phonons of A_1 symmetry. A more detailed analysis of our A_1 symmetry polariton data including the effects of damping has recently been presented by Mills and Benson.[7]

In this paper we present Raman spectra of the optical phonons propagating at an angle with the ferroelectric axis different from 0° and 90° which have mixed A_1 and E symmetry. An interesting feature of the coupled, mixed symmetry modes is that they allow us to obtain further insight into the damping associated with the "soft" E symmetry optical phonons.

2. Raman Spectra of Mixed Symmetry Modes

When the angle θ between the phonon wave vector and the c-axis is neither 0° nor 90°, the infrared and Raman active optical phonons which have pure A_1 and pure E symmetry for $\theta=0°$ and $\theta=90°$ are coupled by the longitudinal macroscopic electric field associated with the optical phonon modes. The dependence of the coupled modes on the angle θ has been calculated by Merten[8] without including the effects of damping.

Raman scattering spectra for several angles θ were obtained using the nearly forward scattering geometry for wave vector (q) values outside the polariton region as described in reference 4. The incident radiation was directed along the x-axis with the wave vector $q\perp x$ and the sample was rotated from $q//z(\theta=0°)$ to $q//z$ ($\theta=90°$) about the x-axis. Fig. 1 shows the spectra corresponding to the (zz) (A_1 symmetry) and (zy) (E symmetry) components of the Raman scattering tensor for $\theta=45°$. As expected from the selection rules of first order scattering[9] and the mixed symmetry of the modes, both (zz) and (zy) spectra show peaks at the same frequencies. Two bands, one at 460 cm^{-1} and one at 175 cm^{-1} are missing presumably because of their small scattering efficiency. The position of the peaks shown in Fig. 1, as well as those observed for other values of θ, are in good agreement with Merten's calculations.

The mixed A_1 and E symmetry mode which occurs in the frequency range between 34 cm^{-1} (the frequency of the E symmetry soft TO phonon) and 170 cm^{-1} (the frequency of the lowest A_1 symmetry TO phonon) is of particular interest because it may be expected to exhibit some of the properties of the highly damped soft E symmetry TO phonon which is admixed in the mode. Fig. 2 shows the low frequency portion of the spectra for the (zz) component of the Raman tensor for θ smaller than

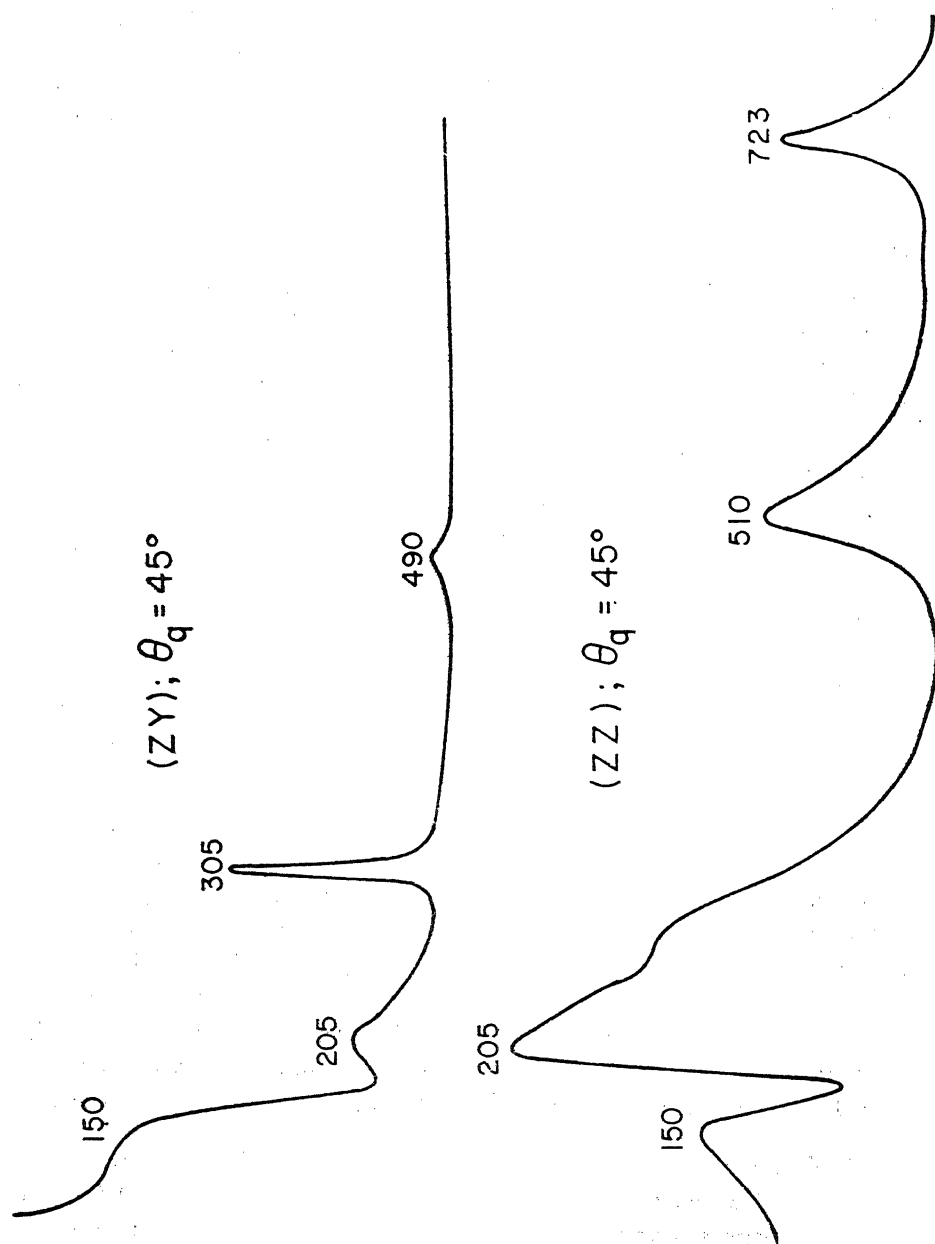



Figure 1. The (zz) and (zy) Raman spectra for the mixed A_1 and E symmetry modes propagating at angle $\theta = 45°$ relative to the c-axis.

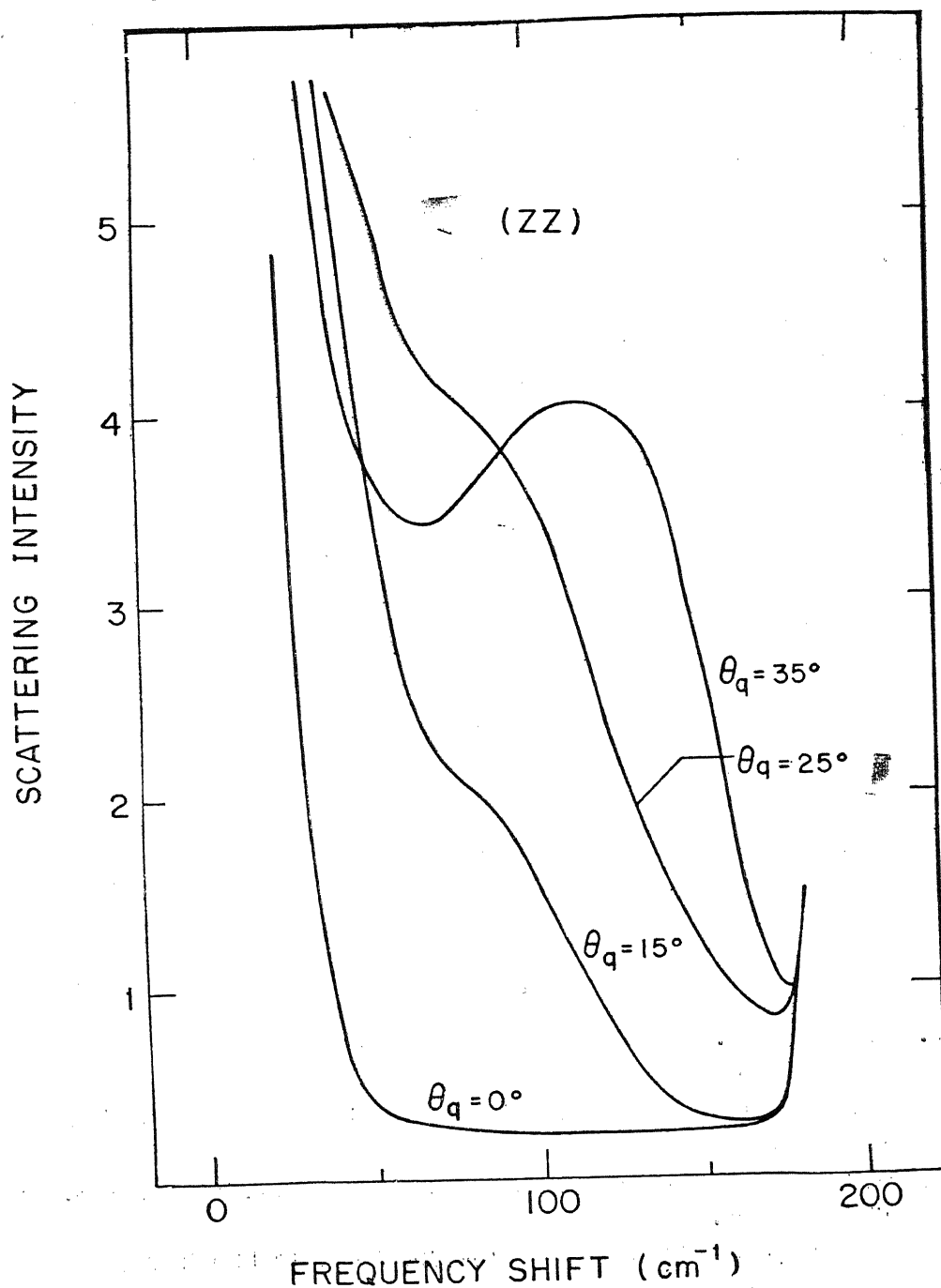



Figure 2. The lowest frequency bands in the (zz) Raman spectra, which correspond to couples A_1 and E symmetry optical phonons with an appreciable admixtuie of the E symmetry soft phonon mode, for angles between the wave vector and the c-axis ranging from $\theta=0°$ to $\theta=35°$.

45°. We see that as the angle θ is decreased and the frequency of the mode approaches that of the soft TO phonon, the shape of the bands reflect the effect of increased damping. We attribute this to the damping of the admixed soft TO phonon, since the shapes of the bands corresponding to polaritons of A_1 symmetry in the same range of frequencies do not indicate the existence of large damping effects. These results imply that the damping associated with the soft TO phonon of tetragonal $BaTiO_3$ remains large up to frequencies of the order of 150 cm^{-1}. In lattice dynamics theory[10] damping is associated with anharmonic terms the lattice Hamiltonian corresponding to processes in which an optical phonon decays into a final state composed of two or more phonons. A large damping factor implies, apart from a large anharmonic matrix element, the existence of a large density of final phonon states. On this basis, our results imply the existence of a high multiphonon combined density of states in the frequency range between 0 and 150 cm^{-1}.

3. Concluding Remarks

One can use Raman scattering by either polaritons or by mixed symmetry off-axis optical phonons to obtain information about the frequencies and damping factors of the long wavelength optical phonons in ferroelectric crystals. In the case of scattering by polaritons propagating in a given direction the positions of the polariton peaks, which correspond to first order scattering by coupled photon-TO phonon modes, are functions of the magnitude of the wave vector. In the case of scattering by mixed symmetry optical phonons the positions of the peaks, which correspond to first order (one phonon) scattering by optical phonons coupled by microscopic longitudinal electric field, are functions of the directions of the scattering wave vector. In both cases peaks which correspond to second order (two phonons) scattering are essentially independent of the magnitude and direction of the scattering wave vector. Accordingly both forms of scattering can be used to establish whether an observed peak involves first order or second order scattering processes.

REFERENCES

1. A. Pinczuk, W. Taylor, E. Burstein and I. Lefkowitz, *Solid State Commun.* **5**, 429 (1967).
2. L. Rimai, J. L. Parsons, J. T. Hickmott and T. Nakamura, *Phys. Rev.* **168**, 623 (1968).
3. M. DiDomenico, S. H. Wemple, S. P. S. Porto and R. P. Bauman, *Phys. Rev.* **174**, 522 (1968).
4. D. L. Rousseau and S. P. S. Porto, *Phys. Rev. Letters.* **20**, 1354 (1968).
5. A. Pinczuk, E. Burstein and S. Ushioda, *Soiid State Commun.* **7**, 139 (1969).

6. The flux-grown crystals were obtained from I. Lefkowitz. Polariton scattering measurements were also carried out on melt-grown crystals, supplied by M. DiDomenico, which gave the same results as for the flux-grown crystals.

7. H. J. Benson and D. L. Mills, *Solid State Comm.* **8**, 1387 (1970).

8. L. Merten, *Phys. Stat. Sol.* **25**, 125 (1968).

9. R. Loudon, *Adv. in Physics* **13**, 423 (1964).

10. A. A. Maradudin and A. E. Fein, *Phys. Rev.* **128**, 2589 (1962).

Raman Memorial Volume
Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14. *No.* 3-4 *July-Oct.* 1971, *Pages* 57-74

क्रिस्टलीय फ्यूरेज़ैन का ध्रुवित प्रकाश में रामन् और अवरक्त स्पेक्ट्रम कम्पन-निर्देश और क्रिस्टल संरचना

जी० स्बाना

इन्स्टीट्यूट ऑव् ऑर्गैनिक केमिस्ट्री, फिरेंज़े, इटली

[प्राप्त—जून 14, 1971]

सारांश

—190°C पर बहुक्रिस्टलीय फ्यूरेज़ैन का 400 से 50 cm^{-1} तक अवरक्त स्पेक्ट्रम और लेज़र रामन् स्पेक्ट्रम लिया गया। अधिकांश मूलों के लिए नॉर्मल मोडों की स्प्लिटिंग पायी गयी। इन उपात्तों के आधार पर और साथ ही साथ बहुक्रिस्टलीय अभिविन्यासित फिल्मों पर लिए ध्रुवण मापों के आधार पर क्रिस्टल-संरचना की विवेचना की गयी। अवरक्त बैण्डों की द्विवर्णिक प्रकृति से भी कतिपय निर्देशों के स्पष्टीकरण में सहायता मिली। जो उपात्त मिले उनसे हम इस परिणाम पर पहुँचे कि प्रत्येक अणु क्रिस्टल में C_1 क्षेत्र में स्थित है और क्रिस्टल का खण्ड-ग्रूप अथवा एकांकी सेल-ग्रूप C_{2v} का समाकृतिक है।

पूर्व-प्रकाशित एक निबन्ध में इस बात की मीमांसा की जा चुकी है कि फ्यूरेज़ैन के साथ कौन सी कम्पन आवृत्तियों का सम्बन्ध है। यह मीमांसा फ्यूरेज़ैन बाष्प की अवरक्त आवृत्तियों और रामन् बैण्डों के ध्रुवण के आधार पर की गयी थी। इन कम्पन आवृत्तियों का जो निर्देश हमने पहले बताया, उसके समर्थन के लिये और अज्ञात क्रिस्टल संरचना समझने के लिये हमने अब इस क्रिस्टल के कम्पन स्पेक्ट्रम का विस्तृत विश्लेषण निम्न-ताप पर किया है।

क्रिस्टल के भीतर के अंतराणुक बलों के अध्ययन में कम्पन स्पेक्ट्रमिकी बहुत उपयोगी सिद्ध हुई है और निम्न-गलनांक वाले ऐसे अणुओं की क्रिस्टल संरचना को स्पष्ट करने में समर्थ हुई है जिनका अध्ययन एक्स-किरणों से साधारणतया किया जाना कठिन है।

अणु के आन्तरिक मोडों पर अन्तराणुक बलों के प्रभाव इस प्रकार हैं—

(क) आवृत्ति-विस्थापन

(ख) वरण नियमों के परिवर्तन

(ग) कई घटकों में विभाजन या स्प्लिटिंग

इन उपात्तों (आँकड़ों) के विश्लेषण के आधार पर एकांक सेल (unit cell) की सममिति निकाली जा सकती है।

फ्यूरेज़ैन के सम्बन्ध में लेज़र रामन् स्पेक्ट्रम और ध्रुवित प्रकाश में अवरक्त स्पेक्ट्रम लेकर और फिर दोनों का संयुक्त विश्लेषण करके यह सम्भव हुआ है कि हम क्रिस्टल की क्षेत्र सममिति (site symmetry) और एकांक सेल सममिति यथार्थतापूर्वक निश्चय कर सकें।

प्रयोगात्मक

ओलॉफ्सन और माइकलमैन (Olofson and Michelman) ने जिस विधि की प्रस्तावना की थी, उसी के अनुसार फ़्यूरेज़ैन बनाया गया। बने हुये पदार्थ को सामान्य दाब पर कई बार आसुत किया गया। इस प्रकार एक नीरंग द्रव मिला जिसका क्वथनांक 98-99°C था। इसे P_2O_5 पर सुखाया गया। निर्वात प्रणाली में आसवन द्वारा इस अजल द्रव का संग्रह कर लिया गया और गैस-क्रोमैटोग्राफी द्वारा इसकी शुद्धता की जाँच कर ली गयी। पर्किन-एलमर माडेल (Perkin-Elmer mod.) 225 स्पेक्ट्रोफोटोमीटर द्वारा जिसमें एक AgBr ग्रिड ध्रुवक भी लगा हुआ था 4000 और 200 cm^{-1} के बीच में अवरक्त स्पेक्ट्रम निकाला गया। ठोस प्रतिदर्श को –190°C पर विवेचना करने के लिये तापीय सेलों का उपयोग किया गया। ठोस फिल्में निम्न दो विधियों द्वारा प्राप्त की गयीं—

(1) बाष्प के निक्षेपण से तथा (2) दो KBr अथवा CsI प्लेटों के बीच द्रव के क्रिस्टलन से।

प्रतिदर्शों का ताप वैद्युत-युग्म की सहायता से नियन्त्रित किया गया। इस ताप पर वैद्युत-युग्म का खिड़कियों से सम्पर्क इण्डियम गैसकेट के द्वारा किया गया।

गलनांक (–15°C) के ठीक नीचे मंद क्रिस्टलन विधि से सु-अभिविन्यस्त बहुक्रिस्टलीय फिल्में तैयार की गयीं।

ऊर्जा सिद्धांत के आधार पर वियोजन 0·2 से 0·8 cm^{-1} तक परिवर्त्तित किया गया। हिटैशी (Hitaschi- FIS–30 स्पेक्ट्रोमीटर के द्वारा (200-50 $cm.^{-1}$ परिसर में) अवरक्त आकृतियों को अंकित किया गया। अन्य काम के लिये Si-खिड़कियों से युक्त निम्न-तापीय सेल का प्रयोग किया गया।

—190°C पर क्रिस्टल के रामन् स्पेक्ट्रम केरी-81 (Cary-81) यंत्र द्वारा लिये गये। इस यंत्र के साथ ऐसा ऑर्गन आयन लेज़र-स्रोत सम्बद्ध था जिसमें उत्तेजक प्रकाश के रूप में 4880 A° की रेखा प्रयुक्त होती थी। 90° प्रकीर्णन देखने के लिये एक विशेष सेल तैयार की गयी थी। समस्त स्पेक्ट्रम पाने के लिये स्पेक्ट्री स्लिट की चौड़ाई 1 $cm.^{-1}$ रक्खी गयी।

परिणाम और विवेचना

कम्पन निर्देश

सारणी 1 में द्रव और क्रिस्टलीय फ़्यूरेज़ैन के स्पेक्ट्रोस्कोपी उपात्त (data) संग्रह किये गये हैं। अवरक्त बैण्डों की द्विवर्णता (dichroism) के आधार पर हम निश्चयपूर्वक प्रयोग में पाये हुये बैण्डों के निर्देश प्राप्त कर सकते हैं और सममिति जातियों का शोधन कर सकते हैं। इस काम के लिये यह जानना

आवश्यक होगा कि क्रिस्टल की संरचना क्या है और फिल्म में कौन से तल विकसित हैं। वस्तुतः अभि-विन्यास गैस मॉडेल सन्निकटन के आधार पर प्रत्येक सक्रिय सममिति जाति के लिये द्विवर्णीय अनुपातों का अनुमान लगाया जा सकता है। यद्यपि फ़्यूरेज़ैन की क्रिस्टल-संरचना ज्ञात नहीं है, फिर भी यह सम्भव है कि अवरक्त द्विवर्णता के आधार पर उपयोगी निष्कर्ष निकाले जायँ इसलिये यह अवश्यक होगा की द्विवर्णता और सममिति जाति में जो भी सम्बन्ध हो, पहले से ज्ञात हो। बाष्प प्रावस्था में घूर्णीय अन्वालोप क्रिस्टल का जो ध्रुवण हो, उनके बीच तुलना करके यह सम्बन्ध प्राप्त किया जा सकता है। चित्र 1-3 तक में दो विभिन्न अभिविन्यसित बहुक्रिस्टलीय प्रतिदर्श के $-190°C$ पर ध्रुवित प्रकाश में लिये गये अवरक्त स्पेक्ट्रम प्रदर्शित किये गये हैं। आगे इस लेख में इनको स्पेक्ट्रम-1 और स्पेक्ट्रम-2 कहा जावेगा। दोनों रेखाओं के सम्वन्ध में जो बिन्दुक रेखा स्पेक्ट्रम है वह ध्रुवित प्रकाश के उस वैद्युत सदिश के अभिविन्यासन से प्राप्त किया गया है, जो 819 cm^{-1} पर स्थित A_2 मूल के उच्च आवृत्ति घटक की अधिकतम तीव्रता से सम्बन्धित है। इसको β-ध्रुवित शब्दों से अंकित किया जायेगा। वैद्युत सदिश को 90° पर घूर्णित करके पूर्ण-रेखा स्पेक्ट्रम (α-ध्रुवित) प्राप्त किया गया। प्रत्येक सममिति जाति के लिये ध्रुवित प्रकाश में किये गये अवग्क्त स्पेक्ट्रमों की विवेचना नीचे की जा रही है।

A_1 जाति

इस जाति के समस्त मौलिक तत्व (1) में उनके रामन् स्पेक्ट्रम वाले ध्रुवण के आधार पर निर्देशित किये गये हैं। स्पेक्ट्रम-1 में 1312, 1034 और 862 $cm.^{-1}$ पर स्थित बैण्ड तीन घटक प्रदर्शित करते हैं जिनमें से एक β-ध्रुवित है और दो α-ध्रुवित। 3143, 1420 और 996 cm^{-1} पर स्थित बैण्डों के केवल दो घटक हैं जिनमें से एक α-ध्रुवित है और दूसरा β-ध्रुवित। इनमें से α-ध्रुवित घटक अधिक तीव्र हैं। सम्भवतः इसका कारण यह है कि दो अवियोजित α-घटक एक दूसरे पर व्याप्त हो जाते हैं। इसी प्रकार का निर्देश स्पेक्ट्रम-2 में भी पाया जाता है। जो कुछ दोनों में अन्तर है, वह इसीलिए कि उनके विभिन्न घटकों की सापेक्ष तीव्रता भिन्न है।

B_1 जाति

बाष्प स्पेक्ट्रम में A शैली और B शैली दोनों प्रकार के घूर्णी अन्वालोप (envelop) होते हैं। इन दोनों में से B शैली के अन्वालोप आसानी से पहिचाने जा सकते हैं। स्पेक्ट्रम-1 में B_1 मूलों (fundamentals) के दो घटक होते हैं जिनके ध्रुवण विपरीत हैं। इनमें दोनों में से β-ध्रुवित घटक कहीं अधिक तीव्र है। स्पेक्ट्रम-2 में 3135 और 1540 cm^{-1} पर स्थित बैण्डों की बहुलता (multiplicity) समान ही है। इसके विपरीत 1172 और 948 $cm.^{-1}$ बैण्डों में एक तीसरा β-ध्रुवित शिखर है।

अंतिम B_1 मूल (1) में अनुमान से 8681 $cm.^{-1}$ पर निर्धारित किया गया है। इस निर्धारण का समर्थन क्रिस्टल-स्पेक्ट्रम से होता है, चाहे कितनी भी इसकी द्विवर्णता तीव्र 862 $cm.^{-1}$ A_1 मूल द्वारा क्यों न क्षुब्ध कर दी जाय।

B_2 और A_2 जातियाँ

स्पेक्ट्रम-1 में दो B_2 मूल पाये जाते हैं। ये दोनों ही निर्बल और अध्रुवित हैं। स्पेक्ट्रम-2 में 618 $cm.^{-1}$ बैण्ड है जिसमें α-ध्रुवण अति प्रधानता से पाया जाता है। बाष्प निक्षेपित प्रतिदर्श

में इस बैण्ड के दो घटक हैं और यदि ध्रुवित-प्रकाश में स्पेक्ट्रम लिया गया तो उनका वियोजन करना सम्भव नहीं है।

क्रिस्टल में A_2 कम्पन सक्रिय हो जाते हैं। 824 cm.$^{-1}$ मूल एक ही तीव्रता के किन्तु विपरीत दिशा वाले ध्रुवण के दो घटकों में विभक्त हो जाता है। (1) में एक दूसरा मूल 6401 cm.$^{-1}$ पर पाया गया। 1271 cm.$^{-1}$ रामन् बैण्ड को इसका अधिस्वरक (overtone) माना गया। क्रिस्टल के अवरक्त रामन् स्पेक्ट्रमों में वस्तुत: एक निर्बल बैण्ड 613 cm.$^{-1}$ भी पाया जाता है।

क्रिस्टल संरचना

पीछे जैसा कहा जा चुका है अणुक C_{2v} समूह की सभी सममित जातियों के मूलों में खण्ड-ग्रूप विभाजन (स्प्लिटिंग, splitting) पाया जाता है। रामन् स्पेक्ट्रम में भी (चित्र 4) लगभग सभी बैण्ड कम से कम दो घटकों में विभक्त हो जाते हैं। प्रेक्षित घटक वस्तुत: खण्ड-ग्रूप स्प्लिटिंग ही हैं, यह स्वीकार करने के लिये हम निम्न तर्क देते हैं :—

निम्नतम मूल 618, 633 और 815 cm.$^{-1}$ पर पाये जाते हैं अत: स्पेक्ट्रम के क्षेत्र में न तो ऐसे अधिस्वरकों और न ऐसे संयुक्त स्वरकों (combined tones) की आशा की जा सकती है, जिनके बैण्डों की अनपेक्षित बहुकता उत्पन्न हो जाय।

दूसरी कठिनाई जो अवशोषण-प्रतिरूप में है, वह समस्थानिकी (Isotopy) संरचना है। सम-स्वनिकीय अणुओं की सान्द्रणता (2% ^{13}C, 1% ^{15}N) ऐसी है कि उनकी सापेक्ष तीव्रता के आधार पर ही इन बैण्डों की आसानी से पहिचान की जा सकती है।

अवरक्त स्पेक्ट्रम में A_2 मूल पाये जाते हैं, और लगभग सभी बैण्डों में बहुकता (multiplicity) है। इससे स्पष्ट है कि अणु आणविक-सममिति C_{2v} से निम्नतर क्षेत्र-सममिति (site-symmetry) पर स्थित हैं, अर्थात् C_2, C_s या C_1 पर और आदिम एकांकी सेल में कम से कम दो अणु हैं। इसके अतिरिक्त स्प्लिटिंगें तो उन मूलों की होती हैं जिनका आणविक बिन्दु-ग्रूप की कम से कम तीन विभिन्न जातियों से सम्बन्ध है, अत: यह क्षेत्र-सममिति C_1 ही होनी चाहिए ऐसा माना जा सकता है। समस्त सम्भवनीय खण्ड-ग्रूपों के जो सह-सम्बन्धी आरेख हैं, उनसे भी यही पुष्टि होती है, कि केवल C_1 क्षेत्र सममिति ही ऐसी है, जो सभी जातियों (species) की खण्ड-ग्रूप-स्प्लिटिंग की व्याख्या कर सके। जो C_2 या C_s क्षेत्र-सममिति है, उसके कारण तो केवल दो जातियों की अवरक्त-स्प्लिटिंग होगी। अत: हम इस निष्कर्ष पर पहुँचते हैं कि अणु सामान्य स्थिति में हैं।

अब हम दूसरा तर्क देंगे। कतिपय मूल ऐसे हैं जो तीन अवरक्त घटकों मे विभक्त होते हैं। यह बात C_1 सममिति का समर्थन करती है और खण्ड-ग्रूप के चयन को बहुत सीमित कर देती है। वस्तुत: केवल विषमलम्बाक्षी (orthorhombic) खण्ड-ग्रूप (D_{2h}, D_2 या C_{2v}) ही ऐसा है जिसमें अवरक्त स्पेक्ट्रम में त्रिक-स्प्लिटिंग की आशा की जा सकती है। अन्यों में तो दो से अधिक घटक स्वीकृत नहीं होते। अब अन्तिम तर्क इस प्रकार का है। सारणी 1 को देखने से स्पष्ट होगा कि अवरक्त और रामन् दोनों घटकों की स्प्लिटिंगें पूर्णतया एक ही हैं। D_{2h} खण्ड-ग्रूप से तो इसकी आशा नहीं की जा सकती, अत: अब हमें D_2 और C_{2v} ग्रूपों में से ही किसी को चुनना होगा।

इन दोनों ग्रुपों में अवरक्त में तीन घटक और रामन् में चार घटक होते हैं।

हमने देखा कि फ़्यूरेज़ैन के रामन् स्पेक्ट्रम में अधिकांश मूल द्विक देते हैं, केवल अपवाद 948 cm.$^{-1}$ बैण्ड का है, जिसमें एक अतिरिक्त शिखर भी है।

यह भी हम लोगों का अनुभव है, कि रामन् स्पेक्ट्रम में बहुधा सभी अभीष्ट घटक व्यक्त नहीं हो पाते हैं, कभी तो इस कारण कि वे बहुत निर्बल या मन्ददीप्ति के हैं और कभी इस कारण कि जिस वियोजक यन्त्र का इनके लेने में उपयोग किया है, उसमें यह सामर्थ्य नहीं कि इसकी समस्त रेखाओं का पार्थक्य कर दे। इसी कारण अवरक्त और रामन् स्पेक्ट्रमों में बहुधा एकात्म्य नहीं मिलता। इन दोनों में से किसका वरण किया जाय, यह निश्चय करना कठिन हो जाता है। फिर भी यह तो हम कह ही सकते हैं कि यदि खण्ड-ग्रूप C_{2v} हो (खण्ड-ग्रूप D_2 में ऐसा नहीं होगा), तो वह पूर्णतः सममितिक घटक जो रामन्-स्पेक्ट्रम में प्रबलतम है, अवरक्त स्पेक्ट्रम में भी सक्रिय होगा।

फ़्यूरेज़ैन के स्पेक्ट्रमों में प्रबलतम रामन् स्पेक्ट्रम सदा अवरक्त-स्पेक्ट्रम का एकात्म्य है, अतः यह निश्चय है कि यह $C_{2\nu}$ खण्ड-ग्रूप से सम्बन्धित है। अगर हम इसका सम्बन्ध ऐसे $C_{2\nu}$ प्रारूप से मानें, जिसमें सामान्य स्थिति में चार अणु हों तो $C_{2v}{}^{5}$ और $C_{2v}{}^{9}$ दिग्-ग्रूपों के लिए आणविक गाढ संकुलन (Close packing) मानना पड़ेगा।

इतना होने पर भी हम यह कह देना आवश्यक समझते हैं कि जो प्रयोग-फल हमें मिले हैं, उनके आधार पर हम उस संरचना की अवहेलना नहीं कर सकते, जिसमें क्षेत्रों (sites) के दो समुच्चयों की कल्पना की जा सकती है। इस अवस्था में हमें ऐसा C_{2v} खण्ड-ग्रूप स्वीकार करना पड़ेगा जिसमें दो अणु विशिष्ट स्थिति(C_s- क्षेत्र) में हों अथवा ऐसा C_2 खण्ड ग्रूप जिसमें दो अणु सामान्य स्थिति में हों।

कृतज्ञता-ज्ञापन

प्रोफ़ेसर एस० कैलिफेनो (S. Califano) ने इस शोध निबन्ध के सम्बन्ध में जो परामर्श दिए, उनके लिए मैं आभारी हूँ। इस कार्य के निमित्त इटैलियन कौन्सिल आव् नेशनल रिसर्च (Italian Consiglio Nazionale delle Ricerche) से सहायता मिली।

चित्रों का विवरण

चित्र 1-3. 190°C पर क्रिस्टलीय फ़्यूरेज़ैन का ध्रुवित प्रकाश में अवरक्त-स्पेक्ट्रम-:
L स्पेक्ट्रम; ......; β^{-}स्पेक्ट्रम (लेख देखिये)।

चित्र 4. 190°C पर क्रिस्टलीय फ़्यूरेज़ैन का लेज़र रामन् स्पेक्ट्रम

Raman Memorial Volume
Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14. *No* 3-4. *July-Oct.* 1971, *Pages* 57-74

SPETTRI RAMAN ED INFRAROSSI IN LUCE POLARIZZATA DEL FURAZANO CRISTALLINO. ASSEGNAMENTO VIBRAZIONALE E STRUTTURA DEL CRISTALLO.

By
G. SBRANA
Centro per la Sintesi e la Struttura dei Composti Eterociclici e loro Applicazione—
Istituto di Chimica Organica dell'Università—
Via G. Capponi 9—Firenze—Italia

[*Received*—June 14, 1971]

RIASSUNTO

Sono stati registrati spettri infrarossi, tra 4000 e 50 cm^{-1}, e spettri Raman laser del furazano cristallino alla temperatura di -190°C. La maggior parte delle fondamentali mostrava "splitting" dei modi normali in più componenti. Questi dati, insieme alle informazioni ricavate dagli spettri in luce polarizzata ottenuti su campioni policristallini orientati, permisero un'analisi approfondita della struttura del cristallo. Lo studio del comportamento dicroico delle bande infrarosse permise anche di chiarire l'assegnamento di alcune fondamentali.

I dati ottenuti portarono alla conclusione che ciascuna molecola si trova su una simmetria locale C_1 e che il gruppo fattore del cristallo deve essere isomorfo con il gruppo C_{2v}.

In un precedente lavoro[1] é stato discusso l'assegnamento vibrazionale del furazano in base all'analisi degli inviluppi rotazionali delle bande infrarosse del vapore ed alla polarizzazione delle bande Raman. Nel presente lavoro é stato affrontato lo studio del cristallo sia per avere una definitiva conferma dell'assegnamento sulla base del dicroismo delle bande infrarosse sia per ottenere informazioni sulla struttura cristallina della quale non é stato finora riportato alcun dato. In effetti la spettroscopia vibrazionale si é rivelata molto utile per lo studio delle forze in-

termolecolari nei cristalli, fornendo talvolta dati decisivi sulla struttura di composti per i quali l'analisi ai raggi X é particolarmente difficile a causa del loro basso punto di solidificazione.

Poiché il campo cristallino influenza i modi interni di una molecola provocando variazioni di frequenza, di molteplicitá e di intensitá delle bande, l'analisi vibrazionale della struttura fine dello spettro di un cristallo può fornire dati conclusivi sulla simmetria della molecola nel cristallo stesso e permette talvolta di ottenere informazioni sulla simmetria della cella cristallina.

L'analisi combinata degli spettri infrarossi e Raman ad alta risoluzione ottenuti su cristalli di furazano a -190°C ha permesso di stabilire sia la simmetria locale che quella del gruppo fattore mostrando l'utilità di una indagine di questo tipo su molecole di una certa complessità.

PARTE SPERIMENTALE

Il furazano é stato preparato secondo il metodo riportato da Olofson e Michelman[2]. Dal prodotto grezzo, mediante successive distillazioni a pressione ambiente, si é ottenuto un liquido incolore (p. e. 98-99°C) che é stato poi anidrificato su P_2O_5. Il prodotto anidro é stato raccolto per distillazione alla linea di vuoto e la sua purezza controllata per via gas-cromatografica.

Gli spettri infrarossi tra 4000 e 200 cm^{-1} sono stati registrati su uno spettrofotometro Perkin-Elmer modello 225 fornito di polarizzatore di AgBr. Sono state usate celle convenzionali per basse temperature per studiare campioni solidi a -190°C, ottenuti sia per deposizione da vapore sia per cristallizzazione del liquido tra due finestre di KBr *o* CsI. La temperatura dei campioni é stata controllata per mezzo di una termocoppia tenuta in contatto con le finestre da una guarnizione di indio.

Nelle varie zone dello spettro la risoluzione variava tra 0, 2 *e* 0, 8 cm^{-1}. Si sono ottenuti campioni policristallini orientati per lenta cristallizzazione del liquido ad una temperatura di poco inferiore al punto di fusione (p.f. -15°C).

Sono stati registrati anche spettri nel lontano infrarosso (200-50 cm^{-1}) di campioni solidi alla temperatura di -190°C su uno spettrofotometro Hitaschi-FIS-30 usando una cella per deposizione da vapore munita di finestre di silicio.

Gli spettri Raman sono stati registrati a -190°C su uno spettrofotometro Cary 81 fornito di una sorgente laser ad Argon ionizzato (riga eccitatrice 4880 Å) usando una cella adatta all'osservazione dello scattering a 90°. Nella zona spettrale esaminata, la risoluzione era di 1 cm^{-1}.

RISULTATI

Assegnamento vibrazionale

In tabella I sono riportati i massimi di assorbimento dei films orientati con le loro polarizzazioni ed intensità, del film ottenuto per deposizione da vapore nonché le frequenze Raman del cristallo. Per confronto sono riportate anche le frequenze infrarosse e Raman del liquido.

L'analisi del comportamento dicroico delle bande infrarosse di un cristallo fornisce un criterio sicuro per l'assegnamento delle varie specie di simmetria una volta che siano note la struttura del cristallo ed il piano cristallografico sviluppato nel film. In questo caso é possibile calcolare un valore del rapporto dicroico per ciascuna specie di simmetria usando l'approssimazione del modello del gas orientato e verificare i valori sperimentali. Nel caso del furazano, in cui non era disponibile alcun dato strutturale, é stato ugualmente possibile ottenere utili informazioni dallo spettro del cristallo una volta stabilita una valida correlazione tra il dicroismo delle bande e le specie di simmetria. Questa correlazione é stata stabilita scegliendo le bande chiaramente risolte nello spettro del vapore ed il cui assegnamento era inequivocabile e constatando che le bande con lo stesso inviluppo rotazionale mostravano lo stesso tipo di polarizzazione. Nelle figure 1-3 sono riportati gli spettri in luce polarizzata ottenuti su due differenti campioni policristallini orientati a -190°C. Per ambedue *i* campioni, lo spettro tratteggiato é stato registrato scegliendo una orientazione campione-polarizzatore corrispondente alla massima intensità della componente a più alta frequenza della fondamentale A_2 a 819 cm^{-1}. Noi lo indicheremo come spettro β. Lo spettro a tratto continuo é stato ottenuto ruotando il polarizzatore di 90° e sarà indicato come spettro α.

Gli spettri ottenuti sui due campioni contenenti differenti facce cristallografiche forniscono sufficienti dati per l'assegnamento vibrazionale che viene qui appresso discusso per singole specie.

Vibrazioni di specie A_1

Tutte le bande che erano precedentemente state assegnate a questa specie in base alla loro polarizzazione Raman mostrano un coerente comportamento dicroico. Nello spettro I, le bande a 1312, 1034 e 862 cm^{-1} sono costituite da tre componenti di cui una polarizzata β e due polarizzate α mentre quelle a 3143, 1420 e 996 cm^{-1} mostrano solo due componenti delle quali, peró, la più intensa é polarizzata α, Il comportamento, nello spettro II, é praticamente lo stesso eccetto che per l'intensità relativa delle varie componenti che è variata.

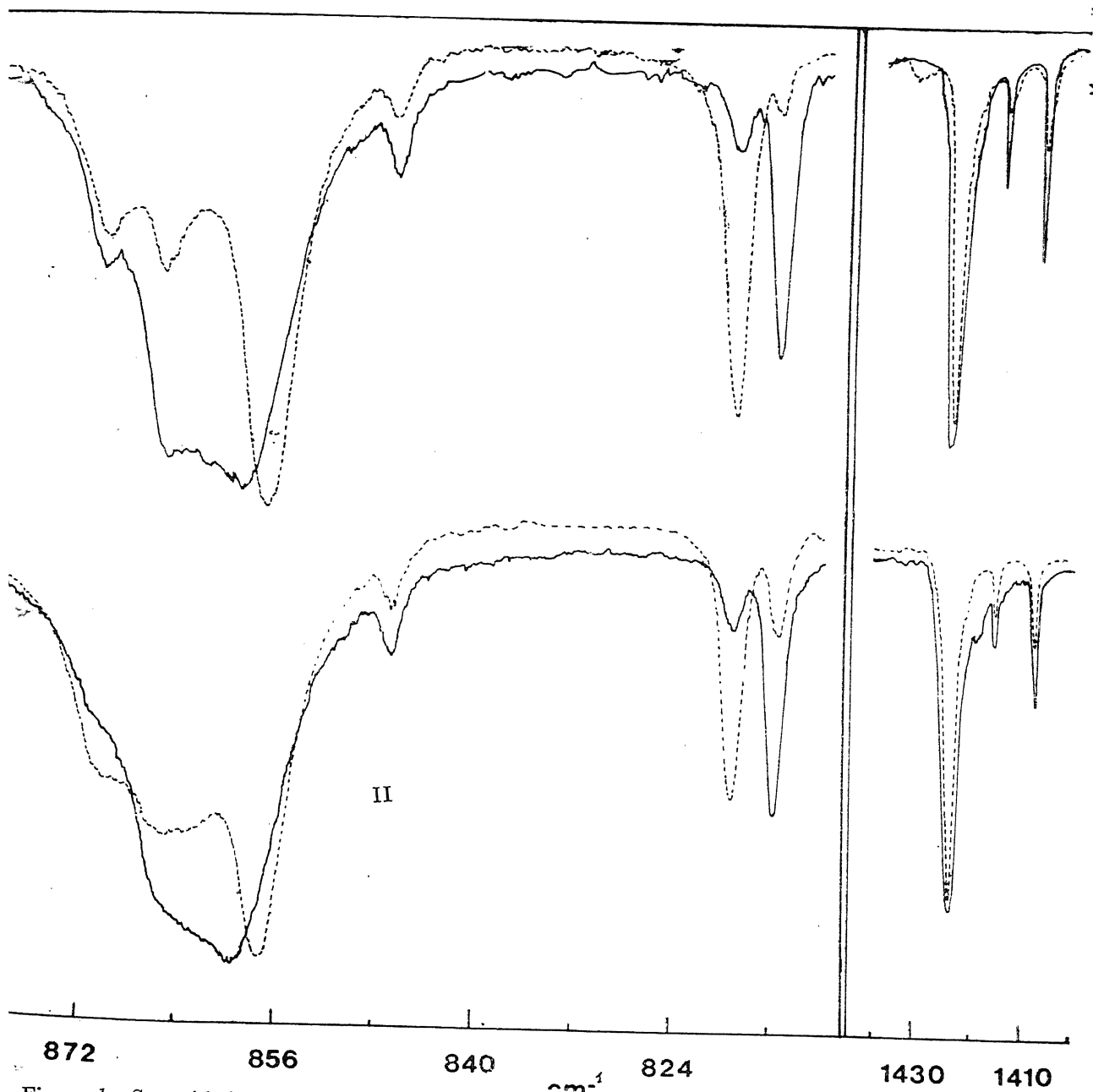



Figura 1 Spettri infrarossi in luce polarizzata del furazano cristallino a —190°C. — spettro α; ...: spettro β (vedi testo).

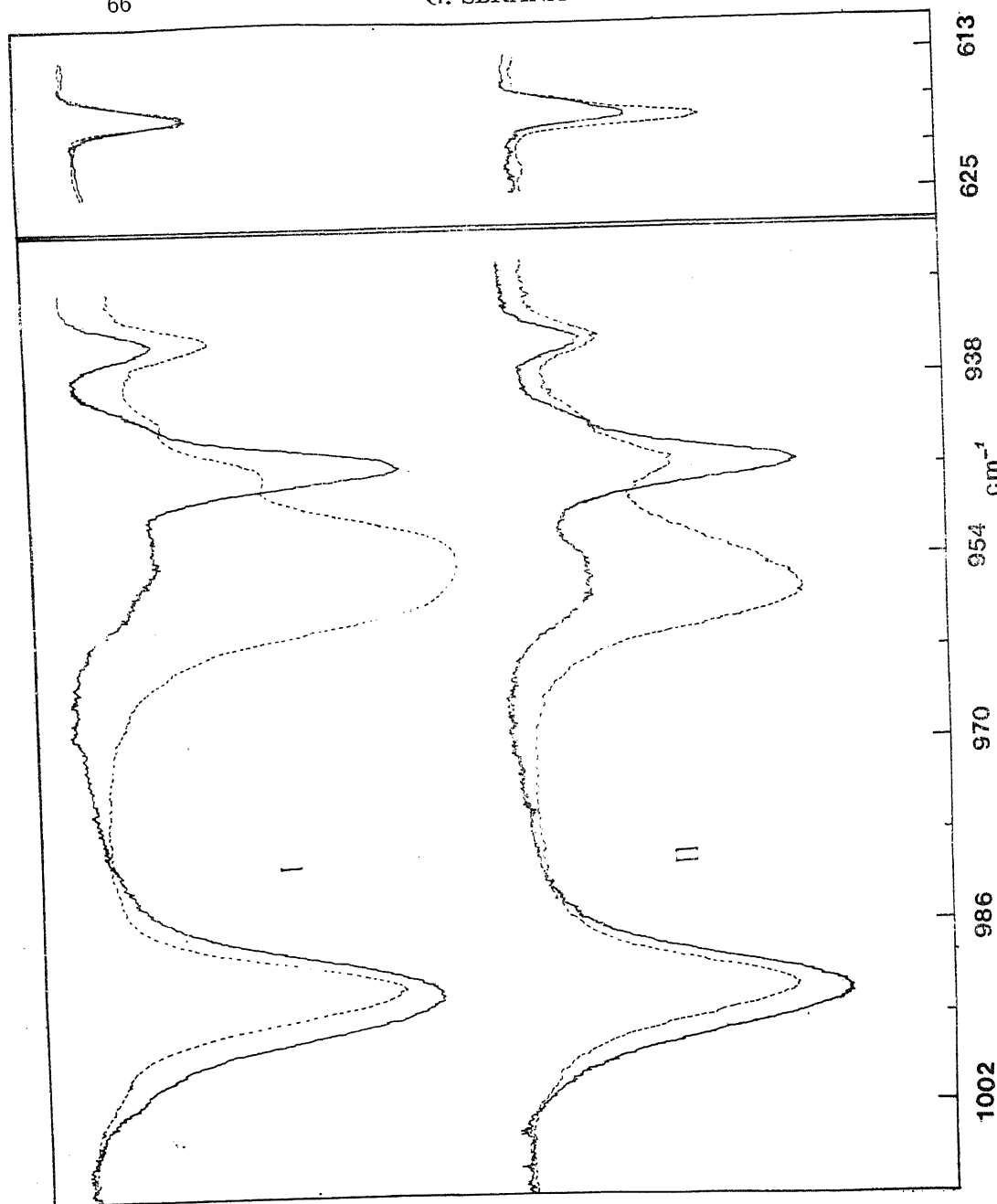



Figura 2—Spettri infraossi in luce polarizzata del furazano cristallno a —190°C. — spettro α; ... spettro β (vedi testo).

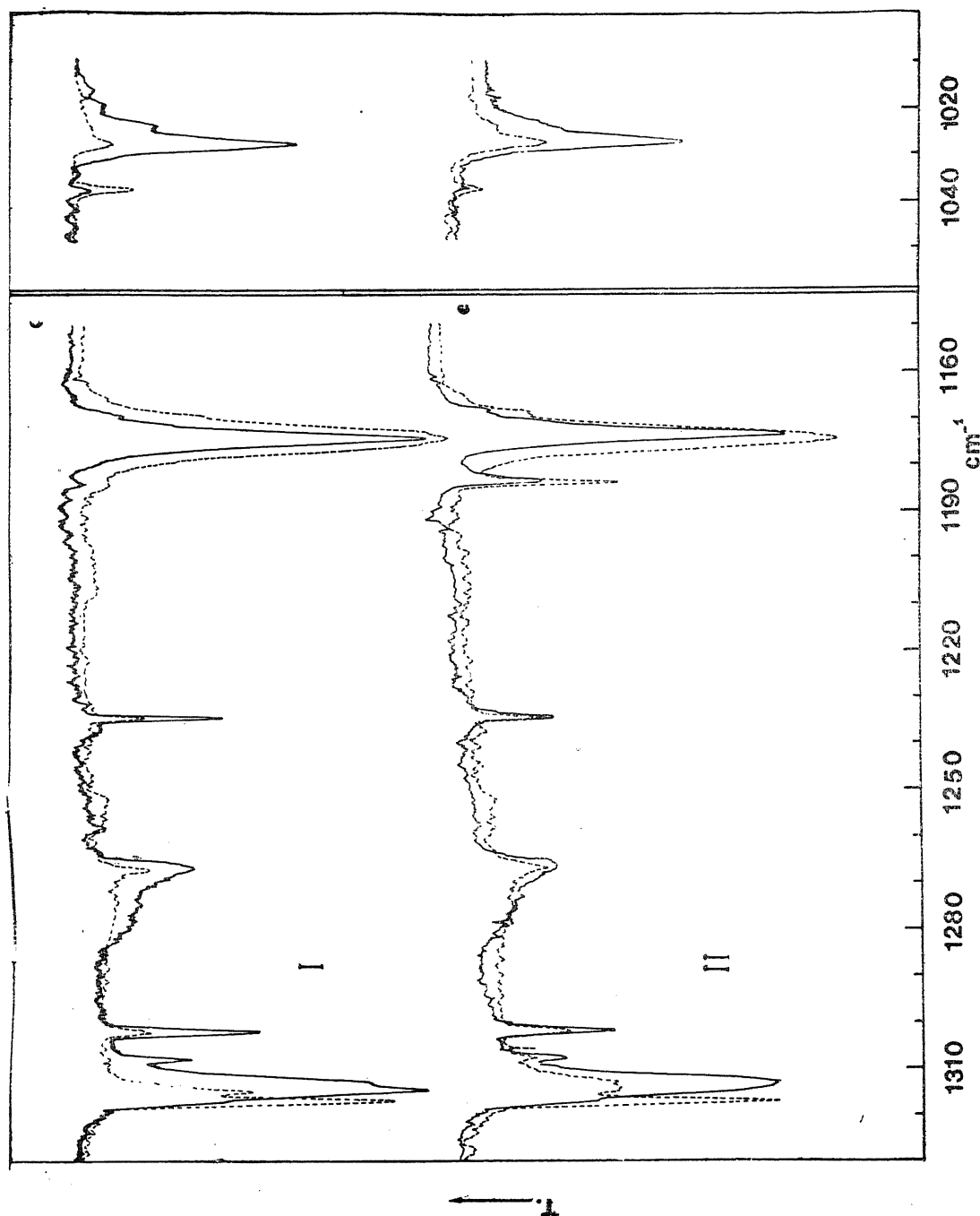



Figura 3—Spettri infraorssi in luce polarizzata del furazano cristallino a—190°C. — spettro α; ...: spettro β (vedi testo).

Vibrazioni di specie B_1

Le fondamentali di questa specie posseggono, nello spettro I, due componenti di polarizzazione opposta delle quali quella polarizzata β é notevolmente più intensa. Nello spettro II, mentre le bande a 3135 e 1540 cm^{-1} mantengono la stessa molteplicità, quelle a 1172 e 948 cm^{-1} mostrano una terza componente polarizzata β. Infine, l'ultima fondamentale di specie B_1, il cui assegnamento era dubbio in base allo spettro del vapore ed allo spettro Raman del liquido, é stata definitivamente localizzata a 868 cm^{-1} anche se, nello spettro II, la polarizzazione della componente a più bassa frequenza é fortemente alterata dalla vicinanza della intensa banda polarizzata α a 860 cm^{-1}.

Vibrazioni di specie B_2 e A_2

Le bande corrispondenti alle due vibrazioni di specie B_2 non mostrano alcuna molteplicità negli spettri in luce polarizzata. Esse sono deboli e depolarizzate nello spettro I mentre nello spettro II la banda a 618 cm^{-1} é polarizzata α. Quest'ultima mostra "splitting" in due componenti solo nello spettro ottenuto per deposizione da vapore.

Le due vibrazioni di specie A_2 diventano attive nel cristallo. La banda a 824 cm^{-1} mostra due componenti di opposta polarizzazione e di uguale intensità. L'altra fondamentale dà luogo ad una banda molto debole sia in Raman che in infrarosso e cade a 631 cm^{-1}. Un valore di circa 640 cm^{-1} era stato previsto precedentemente in base alla presenza di una debole banda Raman a 1271 cm^{-1} spiegata come armonica della fondamentale A_2.

Struttura del cristallo

Nel paragrafo precedente abbiamo dimostrato la presenza di "splitting" del gruppo fattore per tutte le fondamentali del gruppo molecolare C_{2v}. L'assenza di fondamentali al di sotto di 600 cm^{-1} semplifica notevolmente l'interpretazione dello spettro, in quanto elimina le complicazioni dovute alla presenza di armoniche e bande di combinazione in una larga regione dello spettro. Le uniche difficoltà interpretative sono originate dalla presenza di bande isotopiche che complicano la struttura delle bande fondamentali. Data pero la bassa concentrazione di molecole isotopicamente sostituite, (2% ^{13}C, 1% ^{15}N) queste bande sono molto deboli e non confondibili con le componenti dello "splitting" del gruppo fattore.

Ulteriore conferma é fornita dallo spettro Raman del cristallo (Fig. 4) nel quale bande appartenenti a fondamentali di specie differenti mostrano "splitting" in due componenti.

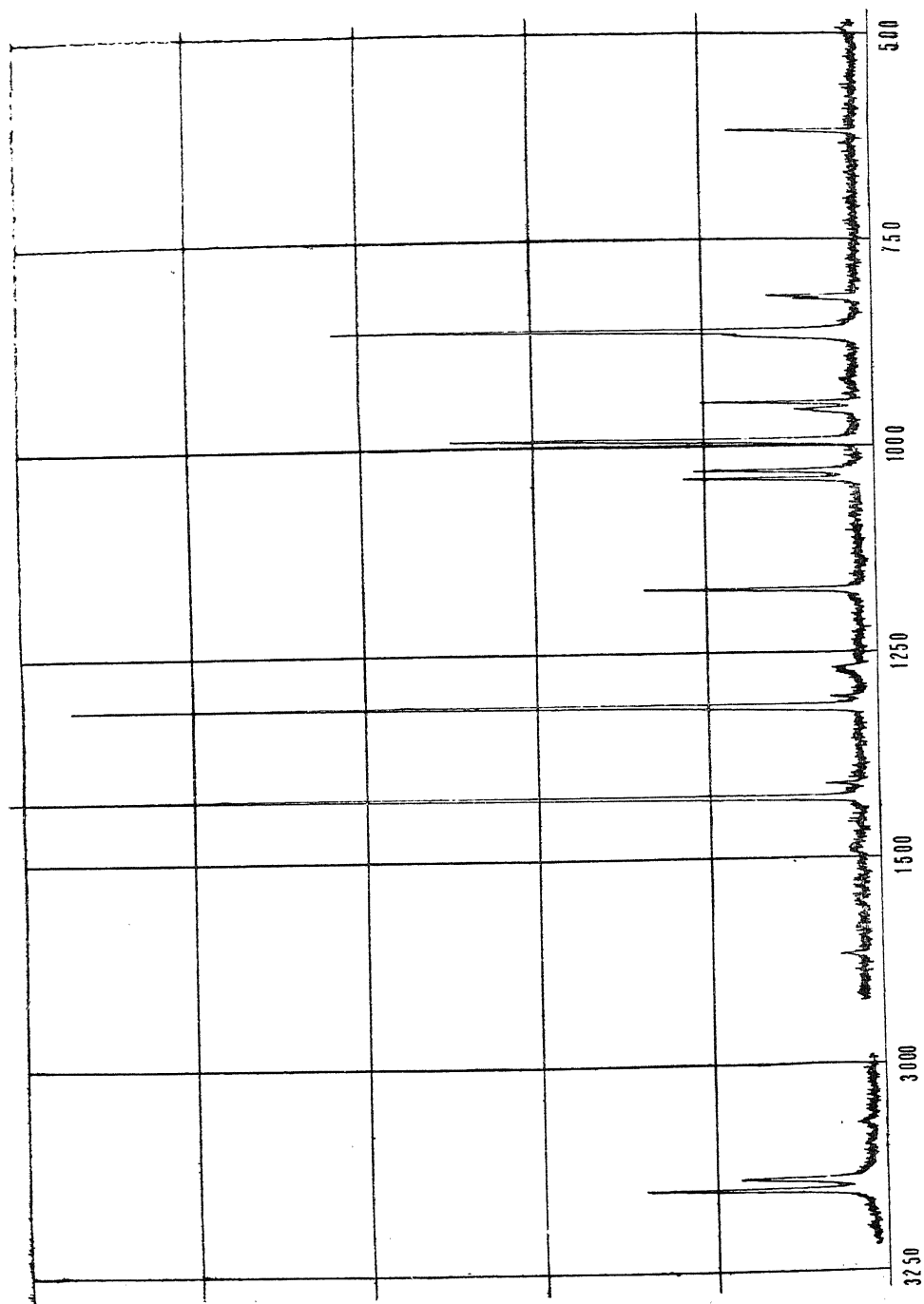



Figura 4—Spettro Raman laser del furazano cristallino a-190°C.

La presenza, negli spettri infrarossi, delle fondamentali di specie A_2 e la moltepilcità di quasi tutte le bande é una prova indiscutible che le molecole si trovano su simmetrie locali più basse del C_{2v}, e cioé C_2, C_s o C_1 con almeno due molecole nella cella primitiva. Poiché le fondamentali di almeno tre differenti specie del gruppo molecolare mostrano "splitting", la simmetria locale deve essere necessariamente C_1. In effetti, dai diagrammi di correlazione con tutti i possibili gruppi fattori é possibile notare che solo il gruppo C_1 permette "splitting" per tutte le speciedel gruppo molecolare mentre una simmetria locale C_2 o C_s dovrebbe dar luogo a "splitting" delle bande infrarosse appartenenti a solo due specie di simmetria. *E'* allora evidente che le molecole si devono trovare, nel cristallo, in posizione generale.

La simmetria locale C_1, combinata con l'osservazione che per molte bande infrarosse si osservano tre componenti, limita fortemente la scelta dei possibili gruppi fattori. Infatti, soltanto la scelta di gruppi ortorombici (D_2, D_{2h}, C_{2v}) é in accordo con la presenza di tre componenti dello "splitting". Per tutti gli altri possibili gruppi fattori, al massimo due componenti infrarosse sarebbero osservabili.

Inoltre la coincidenza osservata (vedi Tabella 1) per le componenti Raman ed infrarosse permette di escludere, tra i gruppi ortorombici, quello centro-simmetrico, cioé il D_{2h}, limitando la scelta ai gruppi fattori D_2 e C_{2v}. Per entrambi i gruppi fattori D_2 e C_{2v}, le tre componenti attive nello spettro infrarosso devono essere attive anche nello spettro Raman, anzi nello spettro Raman si dovrebbero individuare sempre quattro componenti. In realtà, nello spettro Raman del furazano si osservano al massimo due componenti tranne che per la banda a 948 cm^{-1} per la quale tre componenti sono facilmente individuabili. La non perfetta congruenza dei dati Raman e infrarossi non é però sorprendente. E' ben noto, infatti, che é molto difficile riuscire ad osservare nello spettro Raman tutte le componenti attive, sia perché alcune sono estremamente deboli, sia perché la loro separazione é spesso inferiore ad 1 cm^{-1} e quindi non osservabile.

Anche se non é possibile decidere, in maniera definitiva, tra i due gruppi fattori riportati, vale la pena di far notare che per il gruppo fattore D_2 la componente Raman totalsimmetrica, che normalmente é quella più intensa, non può coincidere con le componenti infrarosse, mentre nel nostro caso si osserva sempre coincidenza, in accordo con le previsioni per il gruppo fattore C_{2v}. Il gruppo fattore C_{2v}, con quattro molecole in posizione generale, dà luogo a buoni impacchettamenti molecolari specialmente per i gruppi spaziali C^5_{2v} e C^9_{2v}. Bisogna tuttavia osservare che in base ai dati sperimentali non é possibile escludere a priori un gruppo fattore C_{2v} con due molecole in posizione speciale, (per es. su simmetria locale C_s) ma su due diverse simmetrie locali, cioé con quattro molecole per cella correlate a due a due.

TABELLA I—Spettro vibrazionale del furazano allo stato liquido e cristallino-Frequenze infrarosse e Raman del cristallo a −190°C.

INFRAROSSO	Cristallo			RAMAN			
Liquido	Depositato da vapore	Orientato Spettro I	Orientato Spettro II	Liquido	P	Cristallo	Assegnamento
— — —	— — —	— — — —	— — — —	— — —	—	43 m	vibrazione reticolare
— — —	80 d	— — — —	— — — —	— — —	—	78 m	vibrazione reticolare
— — —	110 d	— — — —	— — — —	— — —	—	112 sh	vibrazione reticolare
624 m	617·8 d 618·4 d	618·3 dαβ	618·3 mα	626 dd	dp	618 d	fondamentale B_2
— — —	631 dd	630 dd	631 dd	— — —	—	633 dd	fondamentale A_2
824 sh	816 m 819·4 m	815·9 fα 819·4 fβ	815·9 mα 819·4 mβ	824 dd	dp	816 d 819 d	fondamentale A_2
845 sh	847·4 dd	847 dαβ	847 dαβ	— — —	—	847 dd	fondamentale B_2
862 ff	857 f 860·6 ff	857·3 ffβ 859·4 ffα 861·6 shα	857·2 ffβ 859·4 ffα 861·8 shα	864 m	p	859 f 864 m	fondamentale A_1
— — —	864 sh 870 d	865·2 fα 870·8 dαβ	864·8 shα 870 mβ	— — —	—	— — —	fondamentale B_1
— — —	934·8 d	934·8 dαβ	934·6 dαβ	— — —	—	936 dd	isotopo del ^{13}C
— — —	941·8 dd	941·8 sh	942 sh	— — —	—	— — —	isotopo del ^{15}N

948 f	945·4 f 954 ff	946 fα 954 ffβ 956·2 shβ	946·8 fα 954·2 fβ 956·3 fβ	951 d	dp	945 d 953 d 956 sh	fondamentale B_1
996 f	991·6 ff	991·6 fβ 992·2 ffα	991·6 fβ 992 ffα	998 m	p	992 f 995 sh	fondamentale A_1
1034 d	1024·3 dd 1028·3 d' 1038· dd	1025 dα 1028·7 mα 1038·5 dβ	1025 shα 1028·4 mα 1038·5 ddβ	1038 d	p	1029 m 1038 m	fondamentale A_1
— — —	1169 sh	1169 shβ	1169 shβ	— — —	—	— — —	isotopo del ^{13}C
1172 dd	1173 ff 1174 sh 1179 dd	1174·2 mα 1174·2 ffβ 1184 ddαβ	1173·5 mα 1174·5 fβ 1184 dβ	1172 dd	dp	1173 ff	fondamentale B_1
1238 dd	1234·3 d	1234·5 dα	1234·5 dαβ	— — —	—	— — —	$2\times 618{\cdot}2=1236{\cdot}4$
1268 d	1267 dd 1269 dd	1267 dα 1269 shα	1267 dα 1269 shα	1271 dd	p	1267 d	$2\times 633=1266$
— — —	1302 d	1302 dα	1302 dα	— — —	—	1302 dd	isotopo del ^{13}C
— — —	1308 dd	1308 ddα	1308 ddα	— — —	—	1309 dd	isotopo del ^{15}N
1312 f	1313·4 ff 1317 f	1313·2 fα 1315 fα 1317 fβ	1313 fα 1314·5 shα 1317 fβ	1315 ff	p	1313 ff 1316 sh	fondamentale A_1
1405 sh	1407·5 d	1407·4 mα	1407·3 dα	— — —	—	— — —	isotopo del ^{13}C
— — —	1415·5 dd	1415·2 dα	1415·3 dαβ	— — —	—	— — —	isotopo del ^{15}N
1420 f	1424·5 ff 1425 sh	1424·3 fβ 1425·2 ffα	1424·4 fβ 1424·4 ffα	1422 ff	p	1424 f	fondamentale A_1

1471 d	1483 dd	1484 dd	1483 dd	— — —	—	1487 dd	862 + 624 = 1486
— — —	1532 d	1532·2 mβ	1532 d$\alpha\beta$	— — —	—	— — —	1424 + 112 = 1536
1546 dd	1549 d	1549 mβ	1549 d$\alpha\beta$	— — —	—	1550 dd	fondamentale B_1
1620 m	1616·5 m	1612 m	1613 m	— — —	—	1615 d	996 + 624 = 1620
1722 m	1721 d	1721 d	1722 d	— — —	—	— — —	867 + 862 = 1729
1750 m	1775 d	1770 d	1772 d	— — —	—	— — —	948 + 824 = 1772
1810 d	— — —	— — —	— — —	— — —	—	— — —	996 + 824 = 1820
— — —	1831 d	1832 d	1833 d	— — —	—	— — —	996 + 845 = 1841
1852	— — —	— — —	— — —	— — —	—	— — —	1034 + 824 = 1858
3133 sh	3138 ff	3126 shβ / 3138 ffβ	3138 mβ	— — —	—	3135 d	fondamentale B_1
3143 f	3150·5 ff	3143 sh / 3151 fα	3151·8 mα	3144 f	p	3150 d	fondamentale A_1

d—debole, dd=molto debole, f=forte, ff=molto forte,

L'autore desidera ringraziare il Professore S. Califano per l'aiuto ed i consigli dati.

Questa ricerca é stata eseguita grazie ad un contributo finanziario da parte del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

REFERENCES

1. G. Sbrana, M. Ginanneschi e M. P. Marzocchi, *Spectrochim.* Acta, **23A**, 1757 (1967)

2. R. A. Olofson and J. S. Michelman, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1863 (1964)

Raman Memorial Volume
Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14. *No.* 3-4 *July-Oct.* 1971, *Pages* 75-91

समावयवी-बंटित बेंजैल्डिहाइडों के रामन्-स्पेक्ट्रम
2,3-; 2,4 और 3,4-डाइमेथॉक्सि बेंजैल्डिहाइड

जी० डी० बरुआ और एस० सी० श्रीवास्तव

स्पेक्ट्रोस्कोपी विभाग, बनारस हिन्दू विश्वविद्यालय, वाराणसी

[प्राप्त—जून 1, 1971]

सारांश

He-Ne लेज़र स्रोत से सम्पन्न केरी-81 रामन्-स्पेक्ट्रोफोटोमीटर की सहायता से प्राप्त रामन् स्पेक्ट्रा का अध्ययन 2,-3-; 2,4-; और 3,4-डाइमेथॉक्सि बेंजैल्डिहाइडों के साथ किया गया है। प्रेक्ष्य कम्पन-बैण्डों के विश्लेषण किए गए हैं।

भूमिका

गत पन्द्रह वर्षों में अनेक शोधकर्त्ताओं के द्वारा बहुत से बेंजीन-व्युत्पन्नों के कम्पन-स्पेक्ट्रमों (रामन् और अवरक्त) की विवेचना की गई है। इनका विवरण वैरसैन्यी [1] ने दिया है। इन विवेचकों ने बहुधा मोनो और डाइ-प्रतिस्थापित व्युत्पन्नों का ही विशेष अध्ययन किया है। ट्राइ-प्रतिस्थापित बेंज़ीनों पर बहुत ही कम काम हुआ है। इसका संभवतः मुख्य कारण यह है कि इनके स्पेक्ट्रम बड़े जटिल होते हैं। हम अपने इस शोध निबन्ध में समावयवी डाइ-मेथॉक्सि बेंजैल्डिहाइडों (2,3-; 2,4-; और 3,4-) के रामन-स्पेक्ट्रमों को दे रहे हैं और उनके कम्पनीय निर्देश भी देंगे। मूल और प्रति-स्थापकों दोनों के द्वारा प्रदत्त कतिपय कम्पनों के अध्यारोपण के कारण प्रतिस्थापित बेंजैल्डिहाइड की मूल आवृत्तियों का निर्देशन आसान नहीं है। सरलतर अणुओं में उसी प्रकार के निर्देशन वली कम्पन-विधायें यदि ज्ञात हों तो उनकी पारस्परिक तुलना करके हम कुछ निश्चित परिणाम अवश्य प्राप्त कर सकते हैं। जब से हमें लेज़र-स्रोत प्राप्त हुए हैं, इन जटिल अणुओं के रामन-स्पेक्ट्रमों का अध्ययन करना भी सम्भव हो गया है, अन्यथा रामन-स्पेक्ट्रम प्राप्त करने की पुरानी विधियों से तो यह अध्ययन दुरूह और असम्भव था।

गर्ग[2] ने बेंज़ैल्डिहाइड का पूर्ण कम्पनीय निर्देशन दे दिया है। कुछ अन्य विवेचकों[3–7] ने कुछ मोनो–प्रतिस्थापित बेंजैल्डिहाइडों के कम्पनीय-स्पेक्ट्रमों का अध्ययन किया है। अन्य बेंजीन-व्युत्पन्नों पर भी कुछ काम हुआ है। इस सब कार्य के आधार पर वर्तमान अणुओं के रामन-स्पेक्ट्रमों की विवेचना करना हमारे लिए संभव हो सका है।

प्रयोगात्मक

विशुद्ध रस-द्रव्र हमें फ्लूका Ag जर्मनी से प्राप्त हो सके। केरी-81 रामन स्पेक्ट्रोफोटोमीटर द्वारा, जो He-Ne लेज़र स्रोत से सम्पन्न था, पूर्ण-यौगिकों के रामन-स्पेक्ट्रम प्राप्त किए गए। उत्तेजक रेखा Ne की 6328A° थी। स्लिट की चौड़ाई 10 $cm.^{-1}$ थी, 2·5 तरंग-संख्या प्रति सेकेण्ड की दर से क्रमवीक्षण (Scanning) किया गया। चित्र 1 (a, b, c...) में ये स्पेक्ट्रम दिये गये हैं।

आणव-संरचनायें

चित्र 2 में 2,3-; 2,4-; और 3,4-डाइमेथॉक्सि बेंजैल्डिहाइडों की आणव-संरचनायें दी गयी हैं। इन चित्रों से स्पष्ट है कि बेंज़ीन-वलय में तीन जटिल समूह प्रतिस्थापित हैं। 2,3-डाइमेथॉक्सि बेंज़ैल्डिहाइड को हम सममितिक ट्राइ-प्रतिस्थापित बेंज़ीन मान सकते हैं और 2,4-और 3,4-डाइमेथॉक्सि बेंजैल्डिहाइडों को असममितिक ट्राइ-प्रतिस्थापित बेंज़ीन माना जा सकता है। फेनिल-वलय की कम्पन-आवृत्तियाँ सममितिक और असममितिक प्रतिस्थापनों पर बहुत निर्भर करती हैं। सुविधा के लिए हम कम्पन-आवृत्तियों को तीन भागों में बाँट सकते हैं—(क) फ़ेनिल वलय के कारण प्राप्त कम्पन, (ख) ऐल्डिहाइड-समूह (—CHO) के द्वारा प्राप्त कम्पन, और (ग) मेथॉक्सि-समूह (—OCH_3) के द्वारा प्राप्त कम्पन।

बेंज़ीन के इसीसे मिलते-जुलते अन्य अणुओं के स्पेक्ट्रम[1'8] के साथ सामान्य तुलना करके हम मूल-आवृत्तियों का अनुमान लगा सकते हैं। रामन-रेखाओं की ध्रुवण-मापें नहीं प्राप्त हैं, अतः कम्पनों की विविध विधाओं के बैण्ड-निर्देशन में हमें अणुओं के रामन-स्पेक्ट्रमों की सापेक्ष तीव्रताओं से सहायता लेनी पड़ी। इसके अतिरिक्त इन कुछ निर्देशनों में हमें बेंजैल्डिहाइड [2], प्रतिस्थापित बेंजैल्डिहाइडों [3-7], टोलूइन[9], ऐल्किल बेंज़ीनों[10], डाइमेथिल-बेंज़ीनों[11], वलय-प्रतिस्थापित मेथिल बेंज़ोएटों[12], मेसिटिलीन [13] और कतिपय मेथॉक्सि-समूहों से युक्त ऐरोमैटिक वलयों के सम्बन्ध में प्रकाशित निर्देशनों से भी उपयोगी सहायता मिली। मेथॉक्सि-समूह के साथ कौन सी मूल-आवृत्तियों का निर्देशन है, यह जानने के लिए हमें डाइमेथिल ईथर, $(CH_3)_2O$, के निर्देशन[17] से सहायता मिली। फिर भी यह कह देना आवश्यक है, कि सममिति की अविद्यमानता के कारण और मूल-कम्पन आवृत्तियों की संख्या काफ़ी बड़ी होने के कारण सर्वथा निर्भ्रान्त निर्देशन देना सम्भव नहीं है।

फेनिल-वलय-कम्पन

बेंज़ीन की छः C-C तनन-आवृत्तियाँ ये हैं– 993 (a_{1g}), 1309 (b_{2u}), 1482 (e_{1u}) और 1599 (e_{2g}) $cm.^{-1}$ 2,3-; 2,4-; और 3,4-डाइमेथॉक्सि बेंजैल्डिहाइडों में कम्पनों की वलय-पोषक विधा 912, 944 और 925 $cm.^{-1}$ तीव्र बैण्डों द्वारा इंगित होती है। वलय-पोषक विधा (ring breathing mode) की अवच्युत मात्रा संभवतः बेंजीन-वलय के भारी प्रतिस्थापन के कारण है। द्विगुणित अपभ्रष्ट आवृत्ति 1599 $cm.^{-1}$ दो घटकों में विभक्त हो जाती है, जिन्हें साधारणतया ($8a$) और($8b$) द्वारा व्यक्त करते हैं। ट्राइ-प्रतिस्थापित बेंज़ीन में [18,19,20] पहला घटक ($8a$) की मात्रा 1600 $cm.^{-1}$ से नीचे है, इसका दूसरा घटक ($8b$) 1600 $cm.^{-1}$ के ऊपर प्रकट होता है। 2,4-, और 3,4- यौगिकों में तीव्र बैंड 1608 और 1599 $cm.^{-1}$ पर हैं और ये द्वितीय घटक ($8b$) के

समान C-C तनन-विधा के साथ निर्देशित हैं। 1583 और 1588 cm.$^{-1}$ पर जो बैंड हैं, वे इन घटकों में C-C तनन-विधा के कारण हैं। 2,3–डाइ-मेथॉक्सि बेंज़ैल्डिहाइड में ये विधायें बैण्डों की तीव्रता बहुत ही कम होने के कारण स्पष्टतया निर्देशित नहीं की जा सकी हैं।

बेंज़ीन में एक बैण्ड आवृत्ति 1482 cm.$^{-1}$ (e_{1u}) है; यह प्रतिस्थापित यौगिकों में दो में विखण्डित हो जाता है। वैरसैन्यी [1] के ट्राइ-प्रतिस्थापित बेंज़ीनों के सम्वन्ध में दिए गए निर्देशनों के अनुसार 2,3-; 2,4-, और 3,4-यौगिकों में प्राप्त 1483, 1474 और 1470 cm.$^{-1}$ आवृत्तियाँ C-C तनन विधाओं से सम्बन्धित पायी गयी हैं (बेंज़ीन के द्वितीय घटक 190 से सम्बन्धित)। 2,3-; 2,4- और 3,4-यौगिकों में इन विधाओं से सम्वन्धित पहले घटक ($19a$) 1438, 1439 और 1443 cm.$^{-1}$ पर पहिचाने गए हैं।

असममितिक ट्राइ-प्रतिस्थापित बेंज़ीनों के सम्बन्ध में जो उपात्त (data) पाये गये हैं, उनसे पता चलता है कि 1240-1290 cm.$^{-1}$ प्रान्त में जो बैण्ड है, वह C-C विधा का सूचक है, और जिसका साहचर्य बेंज़ीन में 1309 cm.$^{-1}$ वैंड से है। 2,3,-2,4-, और 3,4-यौगिकों में क्रमशः 1264,1281 और 1276 cm.$^{-1}$ पर प्राप्त बैण्ड C-C तनन-विधाओं के सूचक हैं, ऐसी हमारी धारणा है।

बेंज़ीन में अपभ्रष्ट (degenerate) आवृत्तियों $6a$ और $6b$ से सम्बन्ध रखने वाली आवृत्तियों का निर्देशन यथार्थता से करना कठिन है क्योंकि उनके आवृत्ति-परिसर निश्चयपूर्वक निर्धारित नहीं किये जा सके हैं। किन्तु फिर भी स्पेक्ट्रमों को सावधानीपूर्वक लेकर और वैरसैन्यी के कार्य की सहायता से 2,3-,2,4-, क्रमशः 655, 644 और 641 cm.$^{-1}$ आवृत्तियों को C-C-C अन्तः-तली बंकन (in-plane bending) विधाओं से सम्बन्धित माना जा सकता है, जैसा कि बेंज़ीन की $6a$ विधाओं में है। इसी प्रकार जो 749,711 और 732 cm.$^{-1}$ पर बैण्ड पाये जाते हैं, उन्हें बेंज़ीन की $6b$ विधाओं के समान C-C-C अन्तः-तली बंकन विधाओं से सम्बन्धित माना जा सकता है।

इन अणुओं के सम्बन्ध में तीन C-H तनन विधाओं का ऐरोमैटिक वलय में निर्देशन करना आसान है। सारणी 1 में ये विधायें निर्देश करके दी गयी हैं।

शेरर[21] के अनुसार असममिति ट्राइ-प्रतिस्थापित बेंज़ीनों में जो कम्पन की C-H अन्तः-तली बंकन विधा है, वह चित्र 3 में दिखाई गयी है। असममिति ट्राइ-प्रतिस्थापन में बेंज़ीन का जो आवृत्ति कम्पन[3] है वह 1260-1305 cm.$^{-1}$ परिसर में पाया जाता है। कम्पन $9b$ परिसर 1140 और 1170 cm.$^{-1}$ के बीच में है। सममिती प्रतिस्थापन में घटक 18 परिसर 1170 और 1120 cm^{-1} के बीच में पाया जाता है। असममिती प्रतिस्थापन में [22] कम्पन [13] तरंग-संख्या 1300 cm.$^{-1}$ के निकट पाया जाता है। 18 से सम्बन्ध रखने वाले कम्पन की आवृत्ति 1100 cm.$^{-1}$ के बहुत कुछ निकट है। इस प्रकार सममिती और असमिती ट्राइ-प्रतिस्थापित बेंज़ीनों में शेरर [21, 22] के C-H अन्तःतली बंकन विधा के आधार पर हमने निम्न प्रकार से कम्पन के C-H अन्तः-तली बंकन विधा का निर्देशन किया है:–

बेंज़ीन में कम्पन[3] से सम्बन्ध रखने वाली C-H अन्तः-तली बंकन विधा के बैंड 1247 और 1268 cm.$^{-1}$ हैं। जो बैंड 2,3-, और 3,4-यौगिकों में कम्पन 1145 और 1140 cm.$^{-1}$ पर पाये जाते हैं, वे

C-H ग्रन्तः-तली बंकन-विधा से सम्बन्ध रखते हैं ग्रौर इनका साहचर्य बेंजीन में कम्पन (18*b*) से है। इसी प्रकार जो ग्रावृत्तियाँ 1167, 1157 और 1161 cm.$^{-1}$ हैं, वे C-H अन्तःतली बंकन विधाग्रों से सम्बन्ध रखती हैं ग्रौर इनका साहचर्य बेंजीन में कम्पन [15] से है।

ग्रनेक विवेचकों ने इस बात का प्रयत्न किया है कि मालूम करें कि बेंजीन व्युत्पन्नों में C-H बहिः-तली (out-of-plane) बंकन-विधा का निर्देशन क्या है। बेंजीन का सामान्य कम्पन [11] सममिति a_{2u} से सम्बन्ध रखता है, ग्रौर इसके कारण बेंजीन के स्पेक्ट्रम में प्रबलतम ग्रवरक्त बैण्ड प्राप्त होता है। यह बैण्ड 671 cm.$^{-1}$ पर बेली और उसके सहयोगियों[23] ने पाया है। प्रतिस्थापन के कारण प्रेक्षित ग्रावृत्ति की माप में काफ़ी अन्तर पड़ गया है। सममित-ट्राइ-ड्यूट्रित बेंजीन में टियर ग्रौर टियर्स ने यह ग्रावृत्ति 527 cm.$^{-1}$ पर पायी है। 2,3–; 3,4—डाइ-मेथॉक्सि बेंजैल्डिहाइड के रामन्-स्पेक्ट्रम में मध्यम प्रबल बैण्ड 76६ और 772 cm.$^{-1}$ पर पाये गये हैं ग्रौर ये C-H बहिःतली विधा के कारण बेंजीन के कम्पन[11] से मिलते जुलते बने हैं, ऐसा समझा जा सकता है।

ऐल्डिहाइड समूह (CHO) के कारण कम्पन

C=O **तनन-विधा**—2,3-;2,4- ग्रौर 3,4- डाइ-मेथॉक्सि बेंज़ैल्डिहाइडों में जो प्रबल बैण्ड 1687,1666 ग्रौर 1671 cm^{-1} पर पाये जाते हैं, वे निस्सन्देह CHO में C=O तनन-विधा के कारण हैं। C=O तनन-कम्पनों के उदाहरण में जितने तीव्र बैण्ड पाये जाते हैं, उतने तीव्र C=O ग्रतः तली-बंकन कम्पनों के कारण नहीं हो सकते, ग्रतः उनकी पहिचान करना सापेक्षतः ग्रधिक सन्दिग्ध है। 2,3-; 2,4- ग्रौर 3,4- डाइ मेथॉक्सि बेंज़ैल्डिहाइडों में जो ग्रावृत्तियाँ 2837, 2845 ग्रौर 2834 cm.$^{-1}$ पायी गयी हैं, वे CHO समूह के C-H तनन विधा के कारण बतायी जाती हैं। बेंज़ैल्डिहाइड ग्रोर उसके व्युत्पन्नों की पार्श्व-शृंखला में C-H बन्ध की जो तनन-ग्रावृत्ति है, उसके सम्बन्ध में प्रचुर साहित्य [25-27] प्राप्त है। इन सभी उदाहरणों में ऐल्डिहाइड की C-H तनन-ग्रावृत्ति 2700 ग्रौर 2800 cm^{-1} के परिसर में पायी जाती है।

मेथॉक्सि समूह (OCH_3) **के कारण कम्पन**—कौन से कम्पन OCH_3 समूह के कारण हैं, यह बात ठीक से निश्चित नहीं हो सकी है। साधारणतया यह माना जा सकता है कि जितने भी कम्पन ऐलिफ़ैटिक मेथिल समूह से साहचर्य रक्खेंगे, वे सभी मेथॉक्सि-समूह में भी पाये जावेंगे। CH_3 समूह से संबन्ध रखने वाला ग्रसममित CH_3 तनन-कम्पन 2960 ± 10cm.$^{-1}$ के निकट शोषण करता है [28], एवं सममित तनन विधा 2870 ± 10cm.$^{-1}$ पर शोषण करता है। सारणी 1 में OCH_3 से सम्बन्ध रखने वाली सममित ग्रौर ग्रसममित ग्रावृत्तियाँ दी गयी हैं। C-H विकृति अधिस्वरकों (overtones) के कारण एवं फर्मी-ग्रनुनाद (Fermi Resonance) के कारण उद्दीप्त संयोजी बैण्डों के कारण C-H तनन-परिसर बहुत कुछ जटिल हो जाता है।

2,3;- 2,4-, ग्रौर 3,4- डाइ-मेथॉक्सि बेंज़ैल्डिहाइडों में जो प्रबल बैण्ड 1457,1451, ग्रौर 1457 cm.$^{-1}$ पर पाये गए हैं, वे, ऐसा पता चला है, कि CH_3 सममित विकृति विधाग्रों के कारण हैं एवं जो बैण्ड 1428, 1427 ग्रौर 1425 cm.$^{-1}$ पर मिले, वे ग्रसममित CH_3 विकृति विधाग्रों के

कारण हैं । सममित CH_3 विकृति विधा संयुक्त परमाणु की विद्युत्-ऋणात्मकता पर बहुत कुछ निर्भर रहती है और निम्न क्रम के अनुसार परिवर्तित होती है

$$FCH_3 > OCH_3 > NCH_3 > CCH_3 > BCH_3$$

विभिन्न प्रकार के मेथिल समूहों में स्थिति सम्बन्धी कोई अतिव्यापन नहीं है, इसलिए सममित विकृति विधाओं का पता लगाना सापेक्षत: आसान है ।

मेथिल समूह के डोल्लन (rocking) के कारण जो कम्पन उत्पन्न होते हैं, वे द्रव्यमान पर विशेष निर्भर हैं और फेनिल वलय कम्पन के साथ प्रतिक्रिया करने के कारण स्थिति के अनुसार बदलते हैं [31–32] । क्रमश: जो बैण्ड 2,3-, 2,4- और 3,4- यौगिकों में 996, 1029 और 1015 cm^{-1} पर पाये जाते हैं, हमारे विचार में वे CH_3 डोल्लन-विधा के सूचक हैं ।

2,3- और 3,4- यौगिकों में जो बैण्ड 971 और 964 $cm.^{-1}$ पर पाये गये हैं, वे भी CH_3 डोल्लन-विधा के कारण हैं । हर्ज़बर्ग[8] ने डाइमेथिल ईथर $(CH_3)_2O$ के लिये जो आवृत्तियाँ पायी हैं, उनमें मिलती-जुलती ही OCH_3 की आवृत्तियाँ हैं । यह भी उल्लेखनीय है कि 2,3-,2,4- और 3,4-समावयवियों में क्रमश: 171, 178 और 171 $cm.^{-1}$ पर मध्यम तीव्र बैण्ड पाये जाते हैं । द्रव $(CH_3)_2O$ के रामन्-स्पेक्ट्रम में दो रामन् रेखायें 160 और 300 $cm.^{-1}$ पर साथ साथ पायी जाती हैं । सम्भवत: ये कतिपय CH_3 व्यावर्त्तन (twisting)-कम्पनों के कारण हैं । हमें जो सूचना ऊष्मा-गतिकी उपायों द्वारा परोक्ष रूप में मिलती है, उसमें भी इस परिसर में व्यावर्ती कम्पन का समर्थन होता है । इस प्रकार जो बैण्ड 171, 178 और 171 $cm.^{-1}$ पर पाये गये हैं, वे इनके अणुओं में होने वाले OCH_3 व्यावर्तन-विधा के कारण हैं । 120 $cm.^{-1}$ के नीचे भी काफ़ी प्रबल बैण्ड पाये गये हैं । वे सम्भवत: जालक-कम्पनों (Lattice vibrations) के कारण हैं, ऐसा समझा जाना चाहिये ।

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखक प्रो० जी० नागराजन्, भौतिकी विभाग, नॉर्थ कोरोलिना विश्वविद्यालय, संयुक्तराष्ट्र-अमरीका, के अनुगृहीत हैं, जिन्होने रामन्-चित्र प्रदान किये ।

Raman Memorial Volume
Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14. *No.* 3-4 *July-Oct.* 1971, *Pages* 75-91

RAMAN SPECTRA OF ISOMERIC DISUBSTITUTED BENZALDEHYDES
(2, 3-; 2, 4- and 3, 4-Dimethoxybenzaldehydes)

By
G. D. BARUAH AND S. C. SRIVASTAVA
Department of Spectroscopy, Banaras Hindu University, Varanasi-5

[*Received* June 1, 1971]

ABSTRACT

The Raman spectra of 2, 3-; 2, 4- and 3, 4-dimethoxybenzaldehydes have been recorded with the help of Cary 81 Raman spectrophotometer equipped with He-Ne Laser source. Analysis have been made for the observed vibrational bands.

INTRODUCTION

The interpretation of the vibrational spectra (Raman and Infrared) of a large number of benzene derivatives have been made during last fifteen years by numerous investigators, a detailed accounts of which have been given by Varsanyi[1]. The mono and di-substituted benzene derivatives have been mainly studied by these investigators. A very little work has been done on trisubstituted benzenes. The main reason has been, perhaps, the complexity of the spectra. In the present paper we report the Raman spectra of isomeric dimethoxybenzaldehydes (2, 3-; 2, 4- and 3, 4-) along with their vibrational assignment. The assignment of the fundamental frequencies of substituted benzaldehydes becomes a complicated problem because of the superposition of several vibrations due to the fundamentals and substituents. However it is possible to make definite conclusions about the vibrational modes from a comparison with the assignments of similar substituents in simpler molecules. The availability of the laser source has made it feasible to record the Raman spectra of these complex molecules, which would not have otherwise been possible with the help of a conventional Raman source.

Complete vibrational assignments for benzaldehyde have been made by Garg[2]. The vibrational spectra of some monosubstituted benzaldehydes have been studied

by several workers[3-7]. These studies together with the large number of work on benzene derivatives have aided in the interpretation of the Raman spectra of the molecules presently under investigation.

EXPERIMENTAL

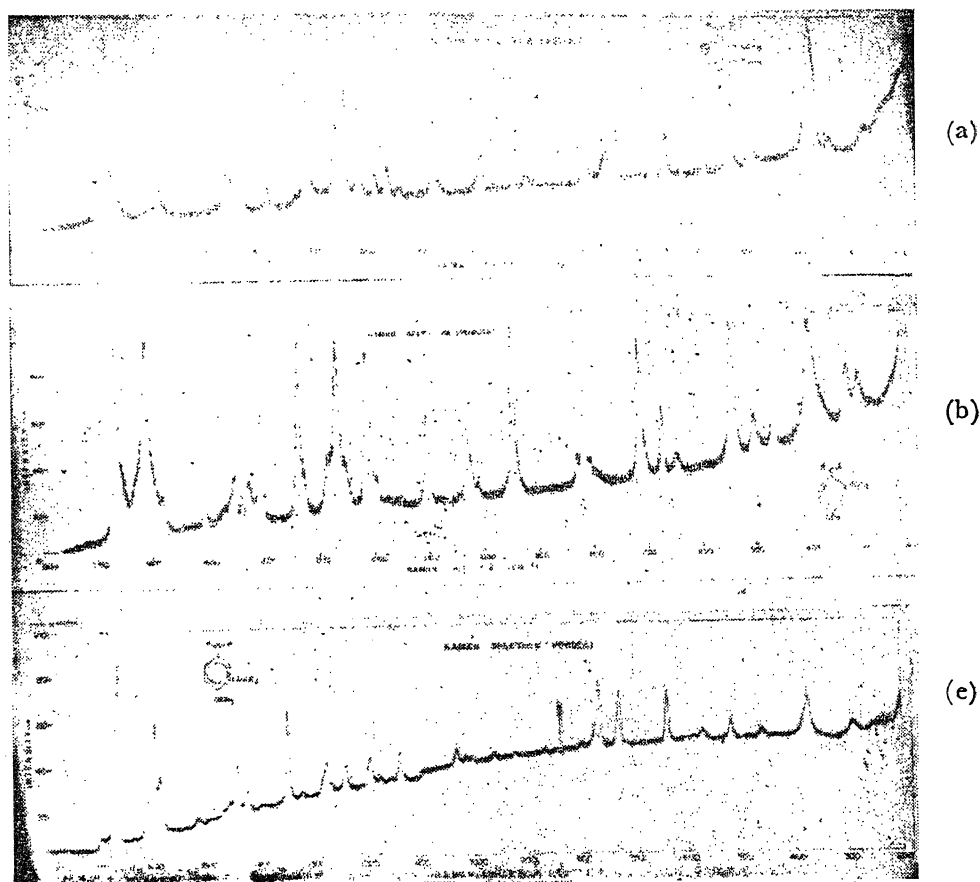
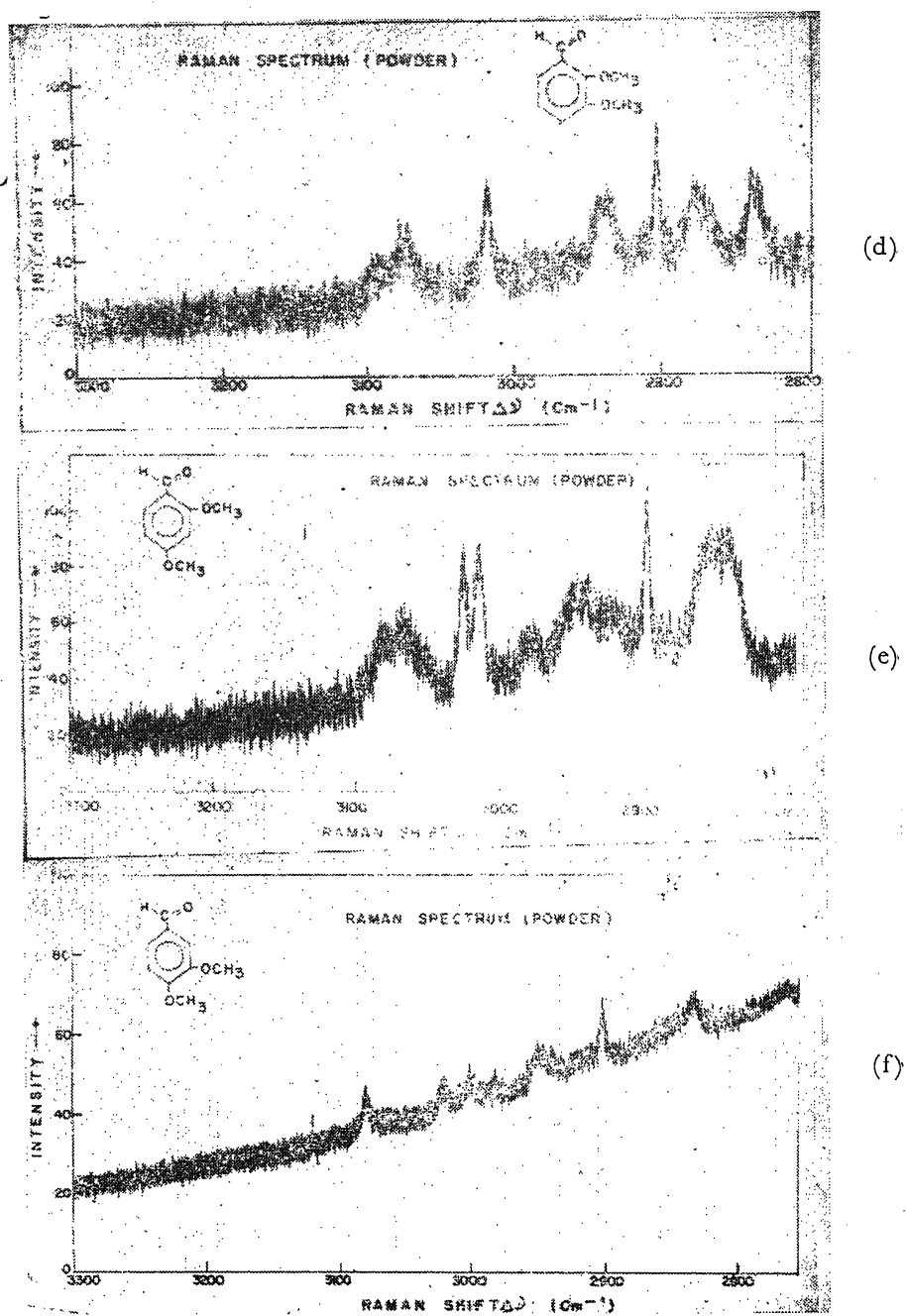
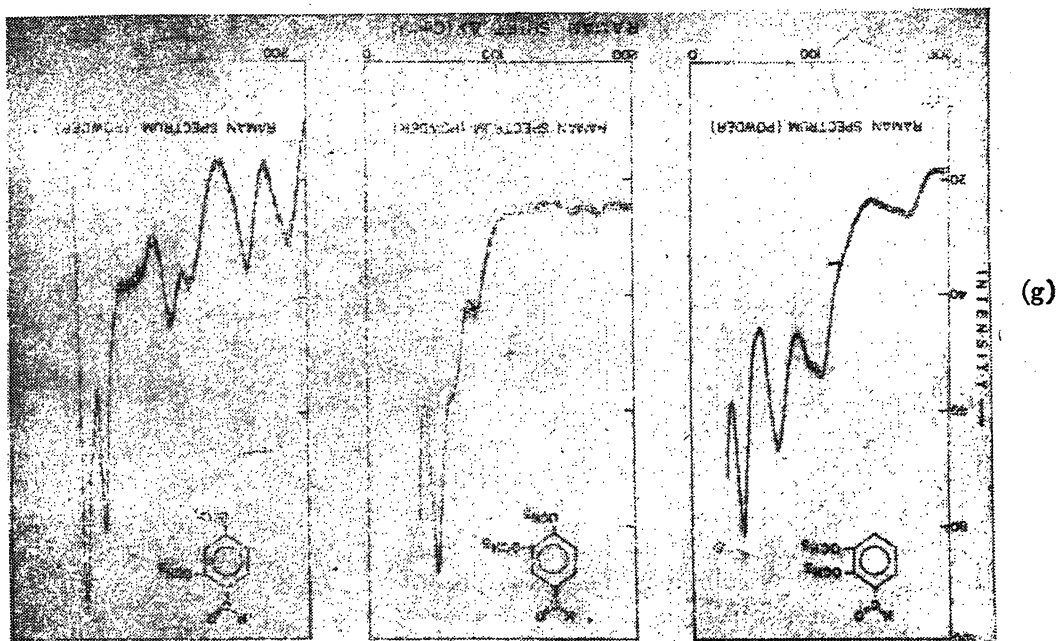
The chemicals were obtained from Fluka AG, Germany and were of pure quality. The Raman spectra of the powdered substances have been recorded with the help of a Cary 81 Raman spectrophotometer equipped with He-Ne Laser source. The exciting line was 6328 Å of Ne. The slit width was 10 cm^{-1}. Scaning was made at a speed of 2.5 wavenumber per second. The spectra are reproduced in fig. 1 (*a, b, c, d, e, f, g*).

(Fig. 1.)

(Fig. 1.)

Fig. 1 (*a,b,c,d,e,f, g, ...,*) Raman spectra of 2, 3-; 2, 4- and 3, 4-dimethoxybenzaldehyde

MOLECULAR STRUCTURES

The molecular structures of 2, 3-, 2, 4- and 3, 4-dimethoxybenzaldehyde are shown in Fig. 2. As may be seen in this figure, there are three complex groups

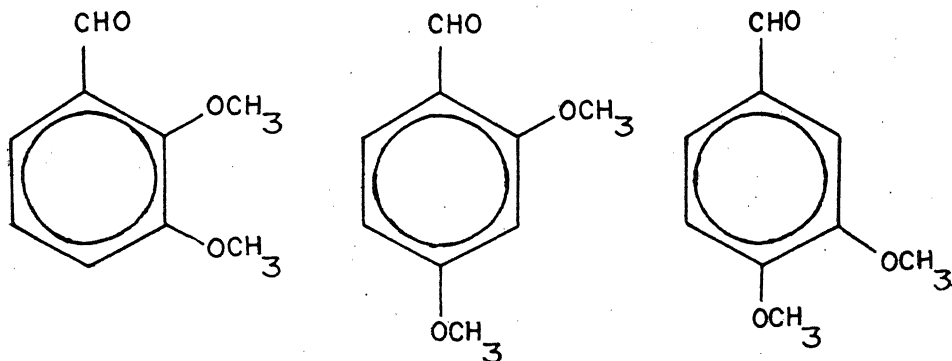



Fig. 2. Molecular structures for 2, 3-; 2, 4- and 3, 4-dimethoxybenzaldehydes.

substituted in the benzene ring. The molecule 2, 3-dimethoxybenzaldehyde is considered as symmetric trisubstituted benzene while the molecules 2, 4- and 3, 4-dimethoxybenzaldehydes are treated as symmetric trisubstituted benzenes. The symmetric and asymmetric substitution has a great bearing on the vibrational frequencies of the phenyl ring. Thus for convenience we can divide the vibrational frequencies into three different parts. (1) Vibrations due to the phenyl ring (2) vibrations due to the aldehyde group (CHO) and (3) vibrations due to the methoxy (OCH_3) group.

The choice of the fundamental frequencies is based on general correlation with the spectra of benzene[1, 8], and many related molecules. In assigning the bands to various modes of vibrations, assistance has been taken from the relative intensities of the Raman spectra of the molecules, as the polarization measurements of the Raman lines are not available. In addition the published assignment of benzaldehyde[2] and substituted benzaldehydes[3–7]; toluene[9], alkylbenzenes[10], *m*-diethylbenzenes[11], ring substituted methylbenzoates[12], mesitylene[13] and various aromatic rings containing methoxy groups[14–16], provide useful guides to some of the assignments. The assignment of the fundamental frequencies associated with the methoxy groups has mainly been made with the help of the assignment made for dimethyl ether $(CH_3)_2O$[17]. Nevertheless, the lack of symmetry and relatively a large number of fundamental vibrational frequencies prevents a completely unambiguous assignments.

Phenyl Ring Vibrations

The six C-C stretching frequencies in benzene are $993(a_{1g})$, $1309(b_{2u})$, $1482(e_{1u})$ and $1599(e_{2g})$ cm^{-1}. The ring breathing mode of vibrations in 2, 3,-; 2, 4- and 3, 4-dimethoxybenzaldehydes have been identified as the strong bands at 912, 944 and 925 cm^{-1}. The lowered mognitude of the ring breathing mode is presumably due to heavy substitution in the benzene ring. The doubly degenerate frequency 1599 cm^{-1} split into two components generally designated as (8*a*) and (8*b*). For trisubstituted benzene [18, 19, 20] the first component (8*a*) has a magnitude below 1600 cm^{-1} whereas the second component (8*b*) appears above 1600 cm^{-1}. The strong bends at 1608 and 1599 cm^{-1} in 2, 4 and 3, 4- have been assigned to C-C stretching mode corresponding to the second component (8*b*) and the bands at 1583, and 1588 cm^{-1} have been assigned to C-C stretching modes in these components. However in 2, 3-dimethoxybenzaldehyde these modes could not be identified due to extremely weak intensity of bands.

The band with frequency 1482 cm^{-1} (e_{1u}) in benzene also splits up into two in substituted components. On the basis of the assignment made by Varsanyi[1] for asymmetric trisubstituted benzenes, the frequencies 1483, 1474 and 1470 cm^{-1} in 2, 3-; 2, 4- and 3, 4- have been identified as C-C stretching modes corresponding to

the second components 19*b* of benzene. The first components (19*b*) corresponding to these modes in 2, 3-; 2, 4- and 3, 4- have been identified at 1438, 1439 and 1443 cm^{-1} respectively.

Most of the data available for symmetric trisubstituted benzene indicate that the band in the region 1240-1290 cm^{-1} is a C-C mode which corresponds to the band at 1309cm^{-1} in benzene. We have assigned the C-C stretching modes to the bands at 1264, 1281 and 1276 cm^{-1} in 2, 3-; 2, 4- and 3, 4-respectively.

The assignment of the frequencies corresponding to the degenerate 6*a* and 6*b* frequencies in benzene is difficult as their frequency ranges have not been definitely established. However from a careful observation of the spectra and also taking aid from the work of Varsanyi[1] the frequencies 655, 644 and 641 in 2, 3-; 2, 4- and 3, 4-isomers have been interpreted as C-C-C in-plane bending modes corresponding to 6*a* modes in benzenes. Likewise the bands at 749, 711 and 732 cm^{-1} have also been identified as C-C-C in-plane bending modes corresponding to the 6*b* modes in benzene.

The three C-H stretching modes in the aromatic ring are easily assigned for these molecules. They are identified as given in Table I.

The C-H in-plane bending mode of vibrations according to Scherer[21] in asymmetric trisubstituted benzenes are shown in Fig. 3.

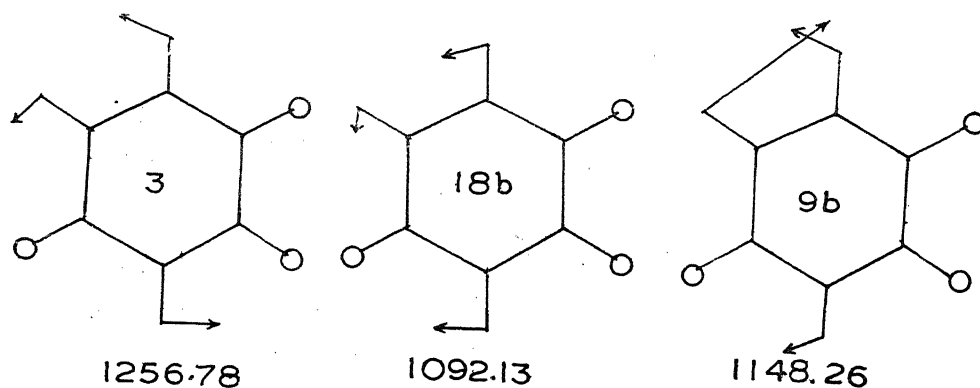



Fig. 3. C—H in-plane bending mode in asymmetric trisubstituted benzenes.

In symmetric trisubstitution, the frequency vibration 3 of benzene has magnitude in the region 1260-1305 cm^{-1}. Vibration'(9*b*) appears between 1140 and 1170 cm^{-1} while components 18*b* is found in the range 1070-1120 cm^{-1}. For symmetric trisubstitution[22] the vibration 3 lies near about 1300 cm^{-1}. The frequency of vibration

TABLE I

Raman Frequencies of 2, 3-; 2, 4- and 3, 4-dimethoxybenzaldehydes

2, 3-Dimethoxy-benzaldehyde	2, 4-Dimethoxy-benzaldehyde	3, 4-Dimethoxy-benzaldehyde	Interpretation
47 (78)	59 (45)	54 (78)	Lattice vibration
		63 (46)	Lattice vibration
74 (58)	78 (25)	82 (30)	Lattice vibration
105 (40)	121 (30)	116 (29)	Lattice vibration
	137 (25)	123 (27)	
161 (21)		154 (25)	
171 (21)	178 (23)	171 (33)	O–CH_3 twisting
217 (sh)	208 (20)	206 (36)	C—X bending i. p.
249 (26)		249 (17)	C–X bending i. p.
283 (22)		289 (26)	
382 (sh)		376 (38)	C–C–C bending o. p.
389 (76)	393 (47)		
	462 (21)	461 (24)	C–C–C bending o. p.
533 (41)	538 (50)	532 (20)	C–H bending o. p.
580 (17)		590 (21)	
655 (25)	644 (13)	641 (42)	C–C–C bending i. p.
749 (40)	711 (80)	732 (44)	C–C–C bending i. p.
766 (22)		772 (48)	C–H bending o. p.
805 (31)	805 (15)	802 (23)	C–H bending o. p.
897 (18)	827 (17)	829 (22)	
912 (23)	944 (87)	925 (23)	C–C– stretching (ring breathing)
971 (16)		964 (23)	C–H_3 roc ing

2, 3-Dimethoxy-benzaldehyde	2, 4-Dimethoxy-benzaldehyde	3, 4-Dimethoxy-benzaldehyde	Interpretation
996 (29)	1029 (32)	1015 (22)	C−H_3 rocking
1145 (17)		1140 (30)	C−H bending i. p.
1167 (26)	1157 (12)	1161 (19)	C−H bending i. p.
1190 (23)	1195 (sh)	1197 (29)	C−H bending i. p.
1264 (49)	1281 (27)	1276 (31)	C−C stretching
1316 (61)	1334 (80)	1322 (22)	C−O stretching
1428 (16)	1427 (20)	1425 (31)	CH_3 asymetric deformation
1438 (21)	1439 (16)	1443 (42)	C−C stretching
1457 (25)	1451 (23)	1457 (26)	CH_3 symmetric deformation
1483 (13)	1474 (14)	1470 (24)	C−C stretching
1495 (95)	1483 (17)	1488 (47)	C−C stretching
	1608 (94)	1599 (71)	C−C stretching
1687 (100)	1666 (100)	1671 (100)	C=O stretching in CHO Groups
2837 (29)	2845 (29)	2834 (25)	C−H stretching
2875 (21)	2858 (29)		CH_3 symmetric stretching
2903 (38)	2903 (33)	2903 (28)	CH_3 symmetric stretching
2935 (38)	2928 (22)	2939 (49)	CH_3 asymmetric stretching
2943 (36)	2950 (23)	2950 (48)	CH_3 asymmetric stretching
2966 (17)	2982 (23)	2983 (25)	
2981 (16)	2982 (23)		
3017 (27)	3018 (27)	3001 (26)	C−H stretching
3028 (20)	3028 (27)	3027 (25)	
3072 (20)	3076 (19)		C−H stretching
3097 (16)		3080 (28)	C−H stretching

Intensities are given in parenthesis.

corresponding to 18 is also very close to 1100 cm^{-1}. Thus on the basis of the assignment of Scherer [21, 22] of C-H in-plane bending mode in symmetric and asymmetric trisubstituted benzenes we have assigned the C-H in-plane bending mode of vibration in the following way.

The bands at 1247, 1263 and 1268 cm^{-1} are C-H in-plane bending mode corresponding to the vibration 3 in benzene. Vibrations 1145 and 1140 cm^{-1} in 2, 3- and 3, 4- are C-H in-plane bending mode and correspond to the vibration(18*b*) in benzene. Similarly the frequencies 1167, 1157 and 1161 cm^{-1} are C-H in-plane bending modes corresponding to the vibration[15] in benzene.

The assignment of the C-H out-of-plane bending mode in benzene derivatives has been subject to numerous investigations. Normal vibration[11] of benzene is of symmetry a_{2u} and leads to the strongest i.r. band in the spectrum of benzene. This band has been identified at 671 cm^{-1} by Bailey et. al.[23]. The frequency has been observed to have undergone substantial change in magnitude due to substitution. In sym-trideuterated benzene Tier and Tiers[24] identified this frequency at 527 cm^{-1}. In the Raman spectra of 2, 2-; 3, 4-dimethoxybenzaldehydes, the medium strong bands at 766 and 772 cm^{-1} have been identified as the C—H out-of-plane mode corresponding to the vibration[11] in benzene.

Vibrations due to Aldehydic group (CHO)

C=O stretching Mode : The strong bands at 1687, 1666 and 1671 cm^{-1} in 2, 3-; 2, 4- and 3, 4-dimethoxybenzaldehydes have been unambiguously identified as C=O stretching mode in CHO group. C=O in-plane bending vibrations usually do not lead to such itense bends as found in the case of C=O stretching vibrations and therefore their identification will be less certain. The frequencies 2837, 2845 and 2834 cm^{-1} in 2, 3-; 2, 4- and 3, 4- dimethoxybenzaldehydes have been assigned to C—H stretching mode in CHO group. The stretching frequency of the C—H bond in the side chain of benzaldehyde molecule and its derivatives is covered by an extensive literature[25–27]. In all these cases the aldehyde C—H stretching frequency has been identified in the range 2700-2800 cm^{-1}.

Vibrations due to the Methoxy group (OCH_3)

The vibrations due to the OCH_3 group have not been very well characterised. It is expected that all the vibrations shown by the aliphatic methyl group will be given by the methoxy group as well. The asymmetric CH_3 stretching vibration for CH_3 group absorbs near[28] 2960$\pm$10 cm^{-1} while the symmetric stretching mode

absorbs at 2870$\pm$10 cm^{-1}. Methyl groups on oxygen atom i.e. O—CH_3 have also been studied by several workers[29-31]. The symmetric and asymmetric stretching frequencies corresponding to the OCH_3 groups are given in Table I. The C—H stretching region is somewhat complicated by C—H deformation overtones or combination bands intensified by Fermi Resonance-

The strong bands at 1457, 1451 and 1457 cm^{-1} in 2, 3-; 2, 4- and 3, 4-dimethoxybenzaldehydes have been identified as CH_3 symmetric deformation mode while the corresponding bands at 1428, 1427 and 1425 cm^{-1} have been interpreted as symmetric CH_3 deformation modes. The symmetric CH_3 deformation mode is particularly sensitive to the electronegativity of the attachcd atom[30] and varies according to the following order

$$FCH_3 > OCH_3 > NCH_3 > CCH_3 > BCH_3$$

The symmetric deformation mode is compraatively easier to identify as there is no overlap of position for different types of methyl groups.

The vibrations due to rocking of the methyl group are mass sensitive and varies in position due to interaction with the phenyl ring vibrations[31,32]. We have assigned the CH_3 rocking mode at 996, 1029 and 1015 cm^{-1} for 2, 3-, 2, 4- and 3, 4- respectively.

The bands at 971 and 964 cm^{-1} in 2, 3- and 3, 4- have also been identified as CH_3 rocking modes. The magnitudes of the frequencies assigned for the OCH_3 groups are identical to those given by Herzberg[8] for dimethyl-ether $(CH_3)_2O$. It is worthwhile to mention that there are medium strong bands at 171, 178 and 171 cm^{-1} in 2, 3-; 2, 4- and 3, 4- isomers respectively. In the Raman spectrum of !iquid $(CH_3)_2O$ there is pair of Raman lines at 160 and 300 cm^{-1}. These have been assumed to belong to some CH_3 twisting vibrations. Indirect information derived from thermodynamic data has also predicted a twisting vibration in that region. Thus the bands at 171, 178 and 171 cm^{-1} have been interpreted as OCH_3 twisting mode in these molecules. The bands observed below 120 cm^{-1} are also snfficiently strong. They may be conveniently interpreted as due to lattice vibrations.

ACKNOWLEDGEMENT

Authors are thankful to Prof. G. Nagarajan of Physics Department, North Corolina University, U. S. A. for providing us with the Raman traces.

REFERENCES

1. G. Varsanyi, "Vibrationl Spectra of Benzene Derivatives" Academic Press. New York and London, 1969.

2. S. N. Garg, *J. Sci. Res., Banaras Hindu Univ.*, India, **4**, 68 (1953-54).

3. M. R. Padhye and B. G. Veladkar, *J. Sci. Ind. Res.* **19B**, 45 (1960).

4. C. J. W. Brooks and J. Narman, *J. Chem. Soc.* p. 3372 (1961).

5. V. B. Singh and I. S. Singh, *Ind. J. Pure and Appl. Phys.* **6**, 8 (1968).

6. M. P. Srivastava, O. N. Singh and I. S. Singh, *Curr. Sci.* **37**, 100 (1968).

7. S. Pinchas, *Chem. Ind.* 1451 (1959).

8. G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules" D. Von Nostrand Co. Ltd. Amsterdam, p. 366 (1945).

9. N. Fuson, C. Garrigou-Lagrange and M. L. Josien, *Spectrochim. Acta.* **16**, 106 (1960).

10. J. Goubeau and E. Kohler, *Ber. Dentsch. Chem. Ges.* **75**, 65 (1942).

11. A. M. Bogomolov, *Opt. Spekt.* **13**, 159 (1962).

12. M. T. Forel, N. Fuson and M. L. Josien, *J. Opt. Soc. Amer.* **50**, 1228 (1960).

13. M. J. Murray and F. F. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1181 (1942).

14. S. E. Wiberley, S. C. Bunce and W. H. Bauer, *Anal. Chem.* **32**, 217 (1960).

15. A. Pozefsky and N. D. Coggeshall, *Anal. Chem.* **23**, 1611 (1951).

16. H. B. Henbest, G. D. Meakins, B. Nicholls and A. A. Wagland, *J. Chem. Soc.* p. 1462 (1957).

17. G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules" D. Von Nostrand Co. Ltd. p. 354 (1942).

18. K. C. Medhi, *Ind. J. Phys.* **35**, 583 (1961).

19. J. R. Nielson, C. V. Liang and D. C. Smith, *Disc. Farad. Soc.* **9**, 177 (1950).

20. J. H. Ross, *Anal. Chem.* **25**, 1288 (1953).

21. J. R. Scherer, *Spectrochim. Acta* **19**, 601 (1963).

22. J. R. Scherer, J. C. Evans, W. W, Muelder and J. Overend, *Spectrochim. Acta* **18**, 57 (1962).

23. C. R. Bailey, J. B. Hale, C. K. Ingold and J. W. Thompson, *J. Chem. Soc.* 931 (1936).

24. G. V. Tiers and J. H. Tiers, *J. Chem. Phys.* **20**, 761 (1952).

25. S. Pinchas, *Anal. Chem.* **27**, 2 (1955).

26. S. Pinchas, *Anal. Chem.* **29**, 334 (1957).

27. D. F. Eggers, Jr. and W. E. Lingren, *Anal. Chem.* **28**, 1328 (1956).

28. J. J. Fox and A. E. Martin, *Proc. Roy. Soc.* (London) **A167**, 257 (1938).

29. S. E. Wiberley, S. C. Bunce and W. H. Bauer. *Anal. Chem.* **32**, 817 (1960).

30. L. J. Bellamy and R. L. Williams, *J. Chem. Soc.* p. 2753 (1956).

31. J. K. Brown, N. Sheppard and D. M. Simpson, *Phil. Trans.* **A247**, 35 (1954).

32. R. N. Jones, *Spectrochim. Acta* **9**, 235 (1957).

Raman Memorial Volume
Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14. *No* 3-4. *July-Oct.* 1971, *Pages* 93-113

नीमेटी द्रव क्रिस्टलों से रामन् प्रकीर्णन क्रम-सज्जा की कोटि का निर्धारण

ई० बी० प्रीस्टले, पी० एस० पर्शन* और आर० बी० मेयर

इंजीनियरिंग और अनुप्रयुक्त भौतिकी विभाग,
हार्वर्ड विश्वविद्यालय, कैम्ब्रिज, मेसाचुसट्स, 02138

तथा

डी० एच० डालफिन

रसायन विभाग, हार्वर्ड विश्वविद्यालय, कैम्ब्रिज, मेसाचुसट्स 02138

[प्राप्त-अगस्त 20, 1971]

सारांश

नीमेटिक द्रव क्रिस्टलों में लम्बे परिसर की अभिविन्यासी क्रमसज्जा प्रयोग द्वारा निर्धारण करने की एक नयी विधि इस शोध प्रबन्ध में दी गयी है। यह विधि रामन्-प्रभाव के आधार पर है। प्रकीर्णन प्रक्रम की विशेषता के कारण और प्रायोगिक नवीनता के कारण इसका उपयोग छोटे से दिग्मान (Spatial scale) पर क्रमसज्जा (ordering) की विवेचना के लिए किया जा सकता है। अन्य ज्ञात विधियों द्वारा इतने छोटे से दिग्मान पर ऐसा संभव नहीं है। रामन्-प्रकीर्णन उपात्तों द्वारा आणविक क्रमसज्जा का जितना विस्तृत विवरण सम्भव है, उतना अब तक ज्ञात अन्य विधियों द्वारा नहीं।

भूमिका

एकरस तापीय साम्यावस्था में सरलतम क्रिस्टलीय प्रावस्था, अर्थात् नीमेटिक, में एकाक्षीय (uniaxial) सममिति ∞/mm पायी जाती है। इस अवस्था में एकाक्षीय सममिति इस कारण है कि इसमें दीर्घ परिसर (long range) की अभिविन्यासी क्रमसज्जा है। इस क्रमसज्जा में सिगार की आकृति के नीमेटोजनी अणु एक-सीध में इस प्रकार क्रमबद्ध हो जाते हैं कि उनके लम्बे अक्ष परस्पर समान्तर हों। इस दीर्घ परिसर वाली अभिविन्यासी क्रमसज्जा के विपरीत, केवल अणुओं की अल्प परिसर वाली स्थानान्तरण-क्रमसज्जा (translational ordering) है। इस स्थानान्तरण परिसज्जा

***वर्तमान पता :** आर० सी० ए० लेबोरेटरी, डेविड सारनॉफ, रिसर्च सेण्टर, प्रिन्सटन, एन० जे० 08540

के कारण ही नीमेटी द्रव क्रिस्टलों के तरल-गुणधर्म निर्धारित होते हैं। किन्तु इनमें जो विषम दैशिक (anisotropic) गुणधर्म हैं, वे तो दीर्घपरिसर वाली अभिविन्यासी क्रमसज्जा के कारण हैं।

समदैशिक (Isotropic) प्रावस्था से नीमेटिक प्रावस्था अभिवैन्यासिक क्रम-सज्जा में भिन्न है अतः यह बड़ा अच्छा होगा, यदि इस क्रम-सज्जा की कोटि (degree) किसी प्रकार मापी जा सके। यह कोटि अनेक प्राचलों पर निर्भर है; जैसे ताप, दाब, और बाहर से आरोपित क्षेत्र-बल। साहित्य में ऐसी अनेक प्रायोगिक विधियों का उल्लेख मिलता है,[1,2] जिनके द्वारा संरेखण की कोटि निर्धारित की जा सकती है। ये सब विधियाँ किसी विशेष स्थूल गुणधर्म की विषम दैशिक प्रवृत्ति पर निर्भर हैं—जैसे प्रतिचुम्बकीय प्रवृत्ति, पारवैद्युत स्थिरांक, *UV* और *IR* स्पेक्ट्रम, *X*-रश्मि प्रकीर्णन, प्रकाशीय द्विवर्णता, चुम्बकीय अनुनाद, इत्यादि इत्यादि। ये सब गुणधर्म अणुओं के विषम दैशिक संरेखण या विषम दैशिक अभिविन्यास पर निर्भर हैं। उपर्युक्त इन सब विधियों से प्रतिदर्श के बड़े आयतन में औसत संरेखण ही प्राप्त होता है। इस दृष्टि से यह अस्थानीय (non local) है।

इस शोधनिबन्ध का उद्देश्य क्रम-सज्जा निर्धारण की एक नयी विधि प्रतिपादित करना है। यह विधि रामन् प्रभाव पर निर्भर है। इसमें जिस प्रकृति की प्रकीर्णन-प्रक्रिया है और जिस प्रकार का प्रयोगिक विस्तार है, एवं इसका सफल प्रयोग जितने छोटे परिमाप वाली परिसज्जा की विवेचना करने में किया जा सकता है, उतने परिमाप पर अन्य पूर्व-प्रयुक्त विधियों द्वारा नहीं। जैसा कि इस निबन्ध में आगे कहा जायगा, पूर्वोक्त अन्य विधियों की अपेक्षा रामन् प्रकीर्णन-उपात्तों द्वारा हमें आणविक क्रमसज्जा का अधिक विवरण मिल सकता है। इस निबन्ध में हम इस नयी विधि के प्रयोग की परिसीमाओं पर भी विचार करेंगे।

कोणीय बंटन-फलन (Angular distribution function)

इससे पहले कि हम नयी विधि का विस्तार से विवरण दें, हम संक्षेप से कोणीय बंटन फलन की विवेचना करेंगे और साथ साथ तथाकथित "क्रमसज्जा प्राचल" (order parameter) की विशेषता भी बतावेंगे। मान लीजिए कि हमने किसी विधि से एक-रस अधिविन्यासी प्रतिदर्श तैयार कर लिया—कैसे तैयार किया, यह विस्तार जानना इस समय आवश्यक नहीं है। इस प्रतिदर्श के भीतर संरेखण की औसत दिशा को हम इकाई सदिश (unit vector) $\hat{n}$ द्वारा, जिसे हम "निदेशक" (director) कहेंगे, व्यक्त कर सकते हैं। हम यह मानकर चलेंगे कि $\hat{n}$ और $-\hat{n}$ तुल्य भौतिकी अवस्थायें हैं (जिनकी पुष्टि लोह-वैद्युत नीमेटी द्रव क्रिस्टलों की अविद्यमानता से होती है) और इसलिए बंटन फलन रूपान्तरण की अपेक्षा से सममित है, जो अणु को π कोण विस्तार में उस अक्ष पर घुमाता है जो दीर्घ आणविक अक्ष के लम्ब है। किसी भी काल-क्षण पर कोई एक विशेष अणु तापीय उच्चावचन के कारण $\hat{n}$ की अपेक्षा से θ कोण पर अभिविन्यासित हो गया है, ऐसा माना जा सकता है (चित्र 1 देखिये)। सममिति द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है कि $\hat{n}$ के परिदिग् बना दिगंशीय कोण कोई महत्व नहीं रखता। दूसरे शब्दों में हम यह कह सकते हैं कि $\hat{n}$ के परिदिग् बंटन फलन $f(\theta)$ के सममित है और केवल कोण θ पर निर्भर है। उपर्युक्त सममितियों को ध्यान में रखते हुए हम $f(\theta)$ के लीगैण्ड्रे-बहुपदों में निम्न रूप में प्रसारित कर सकते हैं—

$$f(\cos\theta) = \frac{1}{2} P_0(\cos\theta) + \frac{5}{2} S_1 P_2(\cos\theta) + \frac{9}{2} S_2 P_4(\cos\theta) + \quad \ldots \quad (1)$$

इसमें जो गुणांक S_n हैं, उनमें निम्न अभिप्राय है—

$$S_n = \int_{-1}^{1} P_{2n}(\cos\theta).f(\cos\theta)d(\cos\theta)\ n=1,2,\dots \quad (2)$$

ये गुणांक वस्तुतः ऐसे विभिन्न लीगैण्ड्रे-बहुपद हैं, जिनका आणविक बंटन फलन पर औसत ले लिया गया है, केवल इस प्रतिबन्ध पर कि ये फल नार्मलीकृत (normalized) हैं, अर्थात्

$$\int_{-1}^{1} f(\cos\theta)\ d\ (\cos\theta)=1$$

स्पष्टतः, पहले दो गुणांक S_1 और S_2 निम्न होंगे—

$$S_1 = \frac{1}{2}\ [3<\cos^2\theta>-1] \quad (3क)$$

$$S_2 = \frac{1}{8}\ [35<\cos^4\theta>-30<\cos^2\theta>+3] \quad (3ख)$$

इसमें जो कोणीय कोष्टक हैं, उनका अभिप्राय समीकरण (2) द्वारा परिभाषित सांख्यिकीय औसत से है। पूर्णक्रम-सज्जा के लिए, $<\cos^2\theta>=<\cos^4\theta>=1$, जिससे कि $S_1=S_2=1$; पूर्ण क्रमहीन सज्जा के लिए $<\cos^4\theta>=1$ और$<\cos^4\theta>=\frac{1}{5}$, जिससे कि $S_1=S_2=0$. इन दोनों के बीच में जो क्रमसज्जा होगी, वह ऐसी होगी जिसके लिए $S_1=S_2$ का मान 0 और 1 के बीच में होगा। समीकरण (3क) में जैसी परिभाषा S_1 की ली गयी है, उसे साधारण शब्दों में नीमेटी-प्रावस्था के निमित्त "क्रम-सज्जा प्राचल" (order parameter) कहते हैं। नीमेटी क्रमसज्जा के जो प्रायोगिक प्रतिपादन अब तक किये गये हैं, वे S_1 के प्रतिपादन ही थे। अब हम आगे यह बतावेंगे कि सैद्धान्तिक रूप से रामन्-प्रकीर्णन द्वारा S_1 और S_2 दोनों का प्रतिपादन हो सकता है, चाहे व्यवहार में यह काम इतना सरल न हो।

सिद्धान्त

1. **आधारभूत नियम**–इस विधि का जो आधारभूत नियम है, उसको समझने के लिये हमें एक परिकल्पना का आश्रय लेना होगा। दण्ड-आकृति के ऐसे एक लम्बे अणु की कल्पना कीजिए जिसका द्वि-गुणक खण्ड ($-A-B$) एक सिरे पर एक्-रेखा-रूप में संयुक्त है अर्थात् चित्र में हम इसे ~~~~$A-B$ रूप में व्यक्त कर सकते हैं। यह भी कल्पना कीजिए कि अवकलध्रुवणता टेन्सर का केवल वह z-z अल्पांश (element) अशून्य (non zero) है, जो तनन-विधा (stretching mode) से संबद्ध है। अब अणुओं के किसी ऐसे समुच्चय से प्रकाश-प्रकीर्णन की कल्पना कीजिए, जिसमें अणुओं के दीर्घाक्ष परस्पर पूर्णतः समान्तर हों, अर्थात् दूसरे शब्दों में, यह कि यह समुच्चय पूर्ण रूप से क्रम-सज्जित है। $-A-B$ तनन-विधा से सहबद्ध रामन्-प्रकीर्णन की तीव्रता बहुत कुछ अपतित किरण के ध्रुवण $\hat{e}_i$ की दिशा पर निर्भर होगी, और अधिकतम तब होगी जब $\hat{e}_i \| \hat{n}$ और सर्वसम होती हुई शून्य तब होगी जब $\hat{e}_i \perp \hat{n}$। स्पष्ट है, कि यदि समुच्चय में अधिविन्यासी क्रमहीनता प्रविष्ट करायी जाय तो क्रमहीनता की मात्रा का अनुमान समान्तर संकेत की तीव्रता की कमी में और लम्ब संकेत की तीव्रता की वृद्धि में लगाया जा सकता है। अब हम इसका प्रयत्न करेंगे कि S_1 और S_2 गुणांकों और अपने काल्पनिक अणु की $-A-B$ तनन-विधा में प्राप्त रामन् प्रकीर्णन की तीव्रता के बीच कोई मात्रात्मक सम्बन्ध मिल जाय।

2. **मात्रात्मक सम्बन्ध**—γ दिशा में ध्रुवित, और σ दिशा में ध्रुवित लेज़र किरण-पुञ्ज द्वारा उत्तेजित स्टोक्स-विस्थापित रामन् रेखा की तीव्रता निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त की जा सकती है:—

$$I_{AB}(\gamma) = \frac{2\pi^2(\nu_o - \nu_{AB})^4 hN}{\mu c^4 \nu_{AB}[1 - \exp(-h\nu_{AB}/kT)]} \left(\alpha'\gamma\sigma\right)^2_{AB} I_0(\sigma) \quad (4)$$

समीकरण (4) को व्युत्पन्न करने में आणविक तरंग फलन का कम्पनीय भाग वह माना गया है जो ν_{AB} आवृत्ति के सरल आवर्ती दोलक और जिसका समानीत द्रव्यमान μ है, और ν_0 लेज़र की आवृत्ति है, एवं N वह प्रभावी अणु संख्या है जो लेज़र द्वारा उद्दीप्त है, और जो दीप्ति स्पेक्ट्रोमीटर द्वारा देखी जा सकती है। $I_0(\sigma)$ उस लेज़र किरण पुंज की तीव्रता है जो σ दिशा में ध्रुवित है। $(\alpha'\gamma_\sigma)_{AB} = (\partial\alpha\gamma_\sigma/\partial Q_{AB})$ यह ध्रुवणता टेन्सर के γ_σ अवयव का ऐसा व्युत्पन्न है, जो साम्यावस्था पर नॉर्मल निर्देशांक Q_{AB} की अपेक्षा से निकाला गया है।

जैसा पहले कहा जा चुका है, कि $-A-B$ तनन से सम्बद्ध अवकल ध्रुवणता टेन्सर में केवल एक अवयव zz आणविक निर्देशतंत्र (Molecular frame of reference) में है, अर्थात्।

$$(\alpha'_m)_{AB} = \alpha \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

अब क्योंकि प्रयोग प्रयोगशाला निर्देशतंत्र में किए गये हैं, अतः यह आवश्यक है कि आणविक तंत्र और प्रयोगशाला तंत्र दोनों में देखे गये अवकल-ध्रुवणता-टेन्सरों में परस्पर सम्बन्ध स्थापित किया जाय। ऐसा करने का सरल उपाय एक यह हो सकता है कि पहले तो आणविक-टेंसर में एक स्वेच्छ घूर्णन, $\boldsymbol{R}$ (α, β, γ), दे दिया जाय, तब इसमें की औसत सभी संभवनीय आणविक अभिविन्यासों पर ले ली जाय। इस प्रक्रम का विस्तृत विवरण परिशिष्ठ क में दिया गया है। यहाँ हम केवल परिणाम देंगे [क्योंकि विशेष अभिरुचि $(\alpha')^2$ में ही है, हम केवल $<(\alpha')^2>$ के लिए ही परिणाम देंगे]।

$$<(\alpha'_L)^2_{AB}> = a^2 \begin{bmatrix} \frac{3}{8} <(1-c^2)^2> & \frac{1}{8} <(1-c^2)^2> & \frac{1}{2} <(1-c^2)c^2> \\ \frac{1}{8} <(1-c^2)^2> & \frac{3}{8} <(1-c^2)^2> & \frac{1}{2} <(1-c^2)c^2> \\ \frac{1}{2} <(1-c^2, c^2> & \frac{1}{2} <(1-c^2)c^2> & <c^4> \end{bmatrix}$$

जिसमें $c \equiv \cos\theta$ (देखो चित्र 1), और कोणीय कोष्ठकों से हमारा अभिप्राय उस सांख्यिकीय औसत से है, जिसकी परिभाषा समीकरण(2) में दी जा चुकी है। टेन्सर की एकाक्षीय-सममिति काल्पनिक प्रतिदर्श की ज्यामिति का प्रतिफल है। हमारी काल्पनिक ज्यामिति यह थी कि प्रतिदर्श ऐसे अकेले आक्षेत्र (domain) का बना हुआ है जिसका निदेशक $\hat{n}$ प्रयोगशाला तंत्र z-अक्ष के समान्तर है। यह उल्लेखनीय है कि वैयक्तिक टेंसर अल्पांशों में $<\cos^2\theta>$ भी है और $<\cos^4\theta>$ भी, अतः यदि तीव्रता सम्बन्धी दो परिमापें अलग-अलग ले ली जावें, ये दोनों राशियाँ प्रयोग द्वारा परिकलित की जा सकती हैं। वस्तुतः इस काम के लिए कोई भी ऐसे दो तीव्रता-परिमाप लिए जा सकते हैं, जिनकी

$<\cos^2\theta>$ और $<\cos^4\theta>$ पर एक ही फलनीय-निर्भरता न हो। किन्तु व्यवहार में प्रतिदर्श-विन्यास कुछ ऐसे सीमान्त-प्रतिबन्ध प्रस्तुत करते हैं, जिनके आधार पर प्रयोग द्वारा प्रकीर्णक ज्यामितियाँ उपलब्ध की जा सकती हैं। यही नहीं, निरपेक्ष तीव्रताओं की अपेक्षा सापेक्ष तीव्रतायें अधिक यथार्थता से निकाली जा सकती हैं और इसीलिए दो निरपेक्ष मापें लेने के स्थान में केवल दो विध्रुवण अनुपात (depolarization ratios) की मापें लेना पर्याप्त होता है। चित्र 2 में एक प्रतिरूपी प्रायोगिक ज्यामिति दी गयी है। आपतित और प्रकीर्णित किरण-पुंज दोनों ही y-दिशा में आगे बढ़ते हैं। किसी भी दिए हुए आपतित ध्रुवण (x या z) के लिए प्रकीर्णित प्रकाश के दो सम्भवनीय ध्रुवण हैं (x या z ही), और इस प्रकार कुल चार ध्रुवण संयोग हमें मिलते हैं, xx, zz, zx, तथा xx। इन चार तीव्रता मापों के आधार पर हम दो ध्रुवण-अनुपात इस प्रकार पारिभाषित कर सकते हैं—

$$\rho_1 = \frac{I_{xz}}{I_{zz}} \qquad (5\ क)$$

$$\rho_2 = \frac{I_{zz}}{I_{xx}} \qquad (5\ ख)$$

समीकरण (4) से स्पष्ट है कि इन दोनों अनुपातों में से प्रत्येक को हम वर्गीकृत अवकलध्रुवणता टेन्सर अवयवों में परिणत कर सकते हैं। बस ऐसा करने में दो प्रतिबन्ध हैं: पहला यह है कि लेज़र तीव्रता और ताप स्थिर रखे जायँ और दूसरा कि इन दोनों मापों को लेते समय प्रकीर्णकों की प्रभावी संख्या N में कोई परिवर्तन न हो। इन प्रतिबन्धों को मान लेने पर समीकरण (5) इस प्रकार का हो जाता है—

$$\rho_1 = \frac{<(\alpha'_{xz})^2>}{<(\alpha'_{zz})^2>} \qquad (6\ क)$$

$$\rho_1 = \frac{<(\alpha'_{zx})^2>}{<(\alpha'_{xx})^2>} \qquad (6\ ख)$$

अब यह आसानी से समझ में आ जायगा कि $<\cos^2\theta>$ और $<\cos^4\theta>$ निम्न रूप में ρ_1 और ρ_2 के पद में व्यक्त किये जा सकते हैं—

$$<\cos^2\theta> = \frac{3\rho_2(2\rho_1+1)}{8\rho_1+3\rho_2+12\rho_1\rho_2} \qquad (7\ क)$$

$$<\cos^4\theta> = \frac{3\rho_2}{8\rho_1+3\rho_2+12\rho_1\rho_2} \qquad (7\ ख)$$

तब फिर S_1 और S_2 के मान समीकरण (3) में समीकरण (7) के प्रतिस्थापन से सीधे ही आसानी से निकल आते हैं।

3. **अनादर्श उदाहरण**—ऊपर जो आदर्श उदाहरण दिया है, वह देखने पर तो महत्वपूर्ण और आसान मालूम होता है, किन्तु व्यवहार में इसका उपयोग करना कठिन है। ऐसा विरला ही कोई अणु मिलेगा जिसमें बिलकुल वह सब गुणधर्म हों जिनका उल्लेख ऊपर किया गया है। इस आदर्श अणु से मिलते-जुलते यदि कोई अणु हो सकते हैं तो वे दण्ड आकृति के नीमेटोजनी अणु ही हैं। इनमें से एक

उदाहरण N-(p' ब्यूटॉक्सि-बेंजिलिडीन)p--सायनोऐनिलीन ($BBCA$) है (चित्र 3)। इसके $BBCA$ में ($-A-B$) खण्ड सायनोमूलक ($-C\equiv N$) है। प्रयोग द्वारा यह पता लगा है कि इस सामान्य संरचना के अणुओं के लिए आणविक निर्देश तंत्र में अवकल-ध्रुवणता-टेन्सर, जो$-C\equiv N$ तनन विधा से सहसम्बद्ध हो, निम्न रूप का है—

$$(\alpha'_m)_{CN} = a \begin{bmatrix} \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$BBCA$ के लिए ϵ का मान 0·065 है। अशून्य xx और yy टेन्सर अल्पांशों की विद्यमानता के शोधनपद समीकरण (7) के अनुसार हो जाते हैं। ϵ की क्रम-सज्जा के लिए $<\cos^2\theta>$ और $<\cos^4\theta>$ को निम्न के द्वारा व्यक्त किया जाता है—

$$<\cos^2\theta> = \frac{3\rho_2(2\rho_1+1)-4\rho_2(2\rho_1+1)\epsilon}{8\rho_1+3\rho_2+12\rho_1\rho_2-4(4\rho_1+\rho_2+5\rho_1\rho_2)\epsilon} \quad (8\text{क})$$

$$<\cos^4\theta> = \frac{3\rho_2-4\rho_2(1+3\rho_1)\epsilon}{8\rho_1+3\rho_2+12\rho_1\rho_2-4(4\rho_1+\rho_2+5\rho_1\rho_2)\epsilon} \quad (8\text{ख})$$

समीकरण (3) और समीकरण (8) से S_1 और S_2 फिर परिकलित किए जा सकते हैं।

विवेचना

पीछे जो विवरण हमने दिया है, उससे नयी विधि की निम्न विशेषतायें स्पष्ट हो जावेंगी—

(1) प्रायोगिक उपात्तों से सिद्धान्ततः यह संभव है कि $<\cos^2\theta>$ और $<\cos^4\theta>$ दोनों का मात्रात्मक मान परिकलित कर लिया जाय। इसके विपरीत अन्य विधियों द्वारा केवल $<\cos^2\theta>$ का मान परिकलित किया जा सकता है।

(2) क्रम-सज्जा बहुत थोड़ी सी माप पर भी विविक्त की जा सकती है, सीमान्त परिबन्ध केवल ये होंगे—(क) आपतित रश्मिपुञ्ज कितना अच्छा फोकस किया जा सकता है, और (ख) प्रकीर्णित प्रकाश कितनी वरणात्मकता से संचय किया जा सकता है।

ये दोनों विशेषतायें यदि मिला दी जायँ, तो इस नयी विधि की उपादेयता स्वयं स्पष्ट हो जायगी। यह तो हुई सिद्धान्त की बात। किन्तु इस सिद्धान्त के प्रतिपादन में कई कल्पना कर ली गयी हैं, जिन्हें ध्यान में रखना आवश्यक होगा। इन पर अब हम और सावधानी से विचार करना चाहेंगे।

पहला तो यह, कि हमने यह कल्पना की कि $BBCA$ में [$-C\equiv N$] तनन-विधा से सहबद्ध अवकल-ध्रुवणता-टेन्सर के मुख्य अक्ष बिलकुल वही हैं जा नीमेटी संरेखण की यथाकिंचित टेन्सर मात्रा के लिए उत्तरदायी हैं। पर यह अभी पता नहीं है कि कल्पना सच्ची है या नहीं, क्योंकि नीमेटी-क्रम सज्जा किन बलों के कारण उत्पन्न होती है, इसका ठीक ठीक हमें अब तक पता नहीं है। दूसरे शब्दों में हम यह कहेंगे कि हम यह जानते हैं कि, उदाहरण के लिए, अणु की आकृति कितनी मात्रा में संरेखण को प्रभावित करती है, कम से कम उन बलों की तुलना में जो प्रधानतः इलेक्ट्रॉनीय हैं। जब तक हमारे पास कोई अन्य अच्छा सुझाव न हो, हम इस कल्पना का आश्रय लेंगे ही यद्यपि हम यह समझते हैं कि यदि

आवश्यकता पड़ी तो स्थिति के अनुसार अपनी प्रतिपत्तियों में हम उचित परिवर्तन भी कर सकते हैं। चाहे कुछ हो, इस निबन्ध में जो विधि दी गयी है उसको यह कल्पना सीमाबद्ध नहीं करती है।

दूसरी आपत्तिजनक कल्पना यह समझी जा सकती है कि अणु में सायनो-मूलक के निकट जो विद्युत-क्षेत्र है (स्थानीय क्षेत्र) वह बिल्कुल वही है जो वाह्यतः आयोजित क्षेत्र (आपतित लेज़र किरणपुञ्ज का क्षेत्र, $\underline{E}$)। वस्तुतः इसका अर्थ यह हो होगा कि माध्यम के भीतर के संभवित ध्रुवण प्रभावों को हमने नगन्य समझा। समदैशिक तरल में ऐसे प्रभावों को बहुत कुछ लॉरेण्ट्ज़-क्षेत्र के अन्तर्गत समझा लिया जाता है। किन्तु विषमदैशिक तरल (द्रव क्रिस्टल) में इसके वहिर्वेशन (extrapolation) की कोई सीधी विधि नहीं है। ऐसे सरल तरल में (जैसे नीमेटी में) पारवैद्युत प्रभाव केवल बंटन फलन $f(\theta)$ पर निर्भर है, यह दो अणुओं वाले एक सहसम्बन्धी फलन $g(0\Omega/r\Omega')$ पर भी निर्भर है, जिसमें r उनका सापेक्ष पार्थक्य है, और Ω और Ω' उनके अभिविन्यास हैं। यदि हम कोई प्रयास स्थानीय क्षेत्र संशोधनों की मात्रा परिकलित करने का करें, तो यह जानने की आवश्यकता पड़ेगी कि सहसम्बन्धी फलन g की हमारी कल्पना क्या है। नीमेटी द्रव क्रिस्टलों में स्थानीय क्षेत्र संशोधनों का महत्व क्या है, प्रयोग द्वारा यह निर्धारण करना इस प्रकार अनिवार्य हो जाता है। इस बात के सम्बन्ध में हम फिर कभी अन्यत्र कहीं अपने विचार और प्रयोगफल प्रकाशित करेंगे। उनमें हम इस बात की विवेचना करेंगे कि नीमेटी मिश्रण *BBCA-MBBA* में आणविक क्रमसज्जा और ताप का क्या सम्बन्ध है (*CMBBA* की संरचना के लिए देखें चित्र 4)। अपनी प्रयोग-विधि के सीमान्त प्रतिवन्धों का भी उसमें हम उल्लेख करेंगे। इस समय तो स्पष्टतया हमने परिशिष्ट ख में यह दिखाने का प्रयास किया है कि रामन् उपात्तों की विवेचना की दृष्टि से स्थानीय क्षेत्र संशोधनों का क्या अभिप्राय है।

रामन् उपात्तों की उपयोगिता न केवल नीमेटी द्रव किस्टलों के सम्बन्ध में S_1 और S_2 निर्धारण करने में है, इनके उपयोग से "नेमैटिक" वर्ग की द्रव क्रिस्टलीय प्रावस्थाओं की सममितियों का चयन भी किया जा सकता है। इन नेमैटिक प्रावस्थाओं में क्या अन्तर है, यह अभी स्पष्टतया पता नहीं लग पाया है। हमारा विचार है कि इनके जो अणु हैं उनके औसत अभिविन्यासों की विभिन्नतायें इन प्रावस्थाओं की विभिन्नताओं से सम्बन्ध रखती हैं। हमें यह विश्वास है कि $-C\equiv N$ अथवा अन्य प्रचेतकों के रामन् प्रकीर्णन के अध्ययन से हम इन प्रावस्थाओं की प्रकृति समझने में समर्थ हो सकेंगे।

परिशिष्ट क

अणु की किसी विशेष कम्पनीय विधा से सम्बन्ध रखने वाले आणविक अवकल-ध्रुवणता-टेन्सर की सहायता से प्रयोगशाला निर्देशक तंत्र वाला अवकल ध्रुवणता टेन्सर किस प्रकार निकाला जा सकता है, इसका उल्लेख हम अब करेंगे। जो विधि हम देंगे सर्वसामान्य है और इसका उपयोग किसी भी टेन्सर को अभीष्ट कोण तक घूर्णित करने में किया जा सकता है।

r-कोटि (rank) के टेन्सर के अवयवों के ऐसे एक घात संचय बनाना सदा संभव हैं जो r-कोटि के टेन्सर के बराबर के घात के गोलीय हर्मोनिक की तरह रूपान्तरित होते हों। अपने उदाहरण में हम द्वितीय कोटि के टेन्सर $\underline{\underline{\alpha}}$ को लेंगे, और इस सम्बन्ध में उपयुक्त एक घात संचय (linear combination) निम्न है—

$$B\ (2,\pm 2)=\tfrac{1}{2}\ (\alpha'_{xx}\pm\ 2i\alpha'_{xy}-\alpha'_{yy}) \tag{Ala}$$

$$B\ (2,\pm 1)=\mp(\alpha'_{xz}\pm i\alpha'_{yz}) \tag{Alb}$$

$$B\ (2,\ 0)=\sqrt{\{\tfrac{1}{6}\ (2\alpha'_{zz}-\alpha'_{xx}-\alpha'_{yy})\}} \tag{Alc}$$

$B\ (2,m)$ फलन जिसको हमने ऊपर परिभाषित किया है, तत्सम्बन्धी Y_{2},m के समान रूपान्तरित होते हैं। अतः हम घूर्ण-स्थिति के Y_{2},m के ज्ञात रूपान्तरण गुणधर्मों का उपयोग घूर्णित-अवकलन-ध्रुवणता-टेन्सर $\underline{\underline{\alpha}}'_{rot}$ के निकालने में कर सकते हैं। निम्न स्केलर (अदिश) की परिभाषा देना भी अब आसान है

$$B\ (0,0)=\sqrt{\left\{\frac{1}{3}(\alpha'_{xx}+\alpha'_{yy}+\alpha'_{zz})\right\}} \tag{Ald}$$

समीकरण A_1 को उलट देने पर और अधिक संहत संकेत-पद्धति का प्रयोग करने पर हमें निम्न मिलेगा—

$$\underline{\underline{\alpha}}'=\mathrm{B}\ (0,0)\underline{\underline{\beta}}^{0}_{0}+\Sigma^{\beta}_{n}\ (2,m)\beta^{2}m \tag{A2}$$

इसमें $\underline{\underline{\beta}}^{0}_{0}$ और $\beta^{2}\,m$ वे अखण्डनीय टेन्सर हैं जो निम्न प्रकार परिभाषित होते हैं—

$$\underline{\underline{\beta}}^{0}_{0}=\sqrt{\left(\frac{1}{3}\right)}\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix},\qquad \underline{\underline{\beta}}^{2}_{0}=\sqrt{\left(\frac{1}{6}\right)}\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 2\end{bmatrix} \tag{A3}$$

$$\underline{\underline{\beta}}^{2}_{\pm 1}=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}0 & 0 & \mp 1\\ 0 & 0 & i\\ \mp 1 & i & 0\end{bmatrix}\ \text{और}\ \underline{\underline{\beta}}^{2}_{\pm 2}=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1 & \pm i & 0\\ \pm i & -1 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{bmatrix}$$

यदि हम α' में स्वेच्छा से $R\ (\alpha,\beta,\gamma)$ घूर्णन प्रदान करें, तो केवल $B(2,m)$ में परिवर्तन होगा और यह परिवर्तन इस प्रकार होगा कि नये B ओं को हम पुराने B ओं के एकघाती संचयों के ऐसे रूप में लिख सकते हैं, जिनके गुणांक $\mathscr{D}^{(2)}\ (\alpha,\ \beta,\ \gamma)_{m',m}$ हों [5]। इस प्रकार घूर्णित टेन्सर निम्न द्वारा दिये जावेंगे—

$$\underline{\underline{\alpha}}_{ROT}=B(0,\ 0)\underline{\underline{\beta}}^{0}_{0}+\Sigma_{m}\ \underline{\underline{\beta}}^{2}_{m}\Sigma_{m'} B(2,m')\mathscr{D}^{(2)}(\alpha,\ \beta,\ \gamma)_{m',m} \tag{A4}$$

अब केवल इन सब संभवनीय घूर्णनों की औसत लेना बाकी रह गया। दूसरे शब्दों में, जिस प्रतिदर्श पर हम विचार कर रहे हैं उसके उपयुक्त आणविक-बंटन-फलन का औसत लेना बाकी रहा। उदाहरण के लिए, समदैशिक तरल में अणुओं का एक ही प्रायिकता (probability) वाला कोई भी अभिविन्यास लिया जा सकता है और इसलिए आणविक बंटन फलन गोलीय होगा। हम यह भी जानते हैं कि रामन् प्रकीर्णन के लिए $<(\alpha')^{2}>$ का जानना आवश्यक है। यह बात याद रहनी चाहिए कि यह वर्ग का औसत है, न कि औसत का वर्ग, क्योंकि सभी अण स्वतन्त्रतापूर्वक प्रकीर्णन करते हैं।

ऊपर प्रतिपत्ति के अनुसार, हम उस उदाहरण को लेने का प्रयास करेंगे जिसमें α'_m में केवल एक अशून्य अवयव $_{zz}$ है और यह मान लिया गया है कि अणु निमेटी-अर्थ में केवल एक ही डोमेन (domain) में क्रमसज्जित हैं। ऐभी अवस्थायें—

$$\underline{\underline{\alpha'}}_m = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix} \tag{A5}$$

इस सरल आणविक टेन्सर के लिए (A1) समीकरण निम्न रूप धारण कर लेंगे–

$$B\,(2,\pm 2) = B(2,\pm 1) = 0 \tag{A6क}$$

$$B(2,\,0) = \sqrt{\left(\frac{2}{3}\right)}a \tag{A6ख}$$

$$B(0,\,0) = \sqrt{\left(\frac{1}{3}\right)}a \tag{A6ग}$$

समीकरण (A4) का ^{xx} घटक लेने पर—

$$(\alpha'_{\ ROT})_{\ xx} = B\ (0,0)\ (\beta^0_0)_{xx} + \sum_m (\beta^2{}_m)_{xx} \sum_{m'} B\ (2,m')\mathscr{D}^{(2)}(\alpha,\beta,\gamma)_{\ m',m} \tag{A7}$$

समीकरण ($A3$) से हम देखते हैं कि $(\beta^2{\pm_1})_{xx} = 0$, और अन्य अखण्डनीय टेन्सरों के अशून्य $_{x_x}$ घटक हैं। अब समीकरण ($A7$) निम्न हो जावेगा—

$$(\alpha'_{ROT})_{xx} = a\left[\frac{1}{3} + \sqrt{\left(\frac{1}{6}\right)}\ \mathscr{D}^{(2)}(\alpha,\ \beta,\ \gamma)_{0,-2} - \frac{1}{3}\ \mathscr{D}^{(2)}(\alpha,\ \beta,\ \gamma)_{0,0} + \sqrt{\left(\frac{1}{6}\right)}\mathscr{D}^{(2)}\ (\alpha,\beta,\gamma)_{0,2}\right] \tag{A8}$$

$\mathscr{D}^{(2)}(\alpha,\beta,\gamma)$ के लिए प्रतिस्थापन करने पर और उपयुक्त बीजगणितीय हिसाब लगाने पर—

$$(\alpha'_{ROT})_{xx} = \frac{a}{2}[(1-\cos^2\beta)(1+\cos 2\gamma)] \tag{A9}$$

समीकरण (A9) का वर्ग लेने पर और फिर औसत लेने पर—

$$<(\alpha'_{ROT})^2{}_{xx}> = \frac{a^2}{4} <(1-\cos^2\beta)^2><(1+\cos 2\gamma)^2> \tag{A10}$$

ऑयलर कोणों (Euler angles) की परिभाषा से आधार पर हमें पता लगेगा कि चित्र 1 में परिभाषित कोण θ से ही मिलता जुलता कोण β है। यह भी स्पष्ट है कि नीमेटी प्रावस्था में भी कोण α और γ के विस्तार में अणुओं का बंटन समदैशिक बना रहता है और इसलिए इन कोणों से सम्बन्ध रखने वाला औसत सीधे ही परिकलित किया जा सकता है। विशेष रूप से,

$$<(C_1+\cos 2\gamma)^2> = \frac{3}{2}$$

जिसमें अन्तिम परिणाम निम्न निकलता है,

$$<(\alpha'_{ROT})_{xx}>=\frac{3}{8}a^2<(1-\cos^2\theta)^2> \quad (A11)$$

इसी प्रकार की प्रक्रियाओं से दूसरे टेन्सर-अवयव भी प्राप्त किए जा सकते है। किन्हीं भी कम्पनों की किसी भी सममिति पर हम विचार कर सकते हैं, यदि हम अणविक निर्देश तंत्र में उपयुक्त टेन्सर में आरंभ करें और फिर वे सब प्रक्रियायें करें जिनका उल्लेख ऊपर किया गया है।

परिशिष्ट ख

थोड़ी देर के लिए रामन्-प्रकीर्णन प्रयोग पर विचार करें। प्रकीर्णन-बिन्दु से (प्रतिदर्श से) काफी दूर पर जो विद्युत्-चुम्बकीय क्षेत्र है उसकी व्याख्या हम σ- दिशा में ध्रुवित आपतित क्षेत्र $E_i\ (\sigma)$ और γ- दिशा में ध्रुवित प्रकीर्णित क्षेत्र $\underline{E}_s\ (\gamma)$ द्वारा कर सकते हैं। प्रतिदर्श को हम ऐसा मान सकते हैं कि यह ऐसे एकाक्षीय प्रकीर्णन आयाम (amplitude) वाला है, जिसका सममिति-अक्ष सूक्ष्मदर्शीय निर्देशक $\hat{n}_i$ के समान्तर है। अतः इस सम्बन्ध में ऐसा स्थूल टेन्सर $\underline{\Gamma}$ होगा, जो $\underline{E}_s\ (\gamma)$ को $\underline{E}_i\ (\sigma)$ से सम्बन्धित कराता हो अर्थात्

$$\underline{E}_s\ (\gamma)=\Gamma\gamma\sigma\underline{E}_i(\sigma) \quad (B1)$$

यह समीकरण $(B1)$ केवल स्थूल सम्बन्ध है। फिर भी, इस बात में इसका सम्बन्ध सूक्ष्मदर्शी क्रमसज्जा से है कि $\underline{\Gamma}$ में जो विषमदैशिकता है, वह प्रतिदर्श की क्रमसज्जा की कोटि से सीधे ही सम्बन्धित है। अतः $\underline{\Gamma}$ में जो विषमदैशिकता है, क्रमसज्जा की स्थूल माप माना जा सकता है। यदि स्थानीय क्षेत्र संशोधनों को नगण्य मान लिया जाय, तो इनका मापन ही कोणीय बंटन फलन में वर्णित सूक्ष्मदर्शी प्राचलों S_n का मापना समझा जा सकता है। जब स्थानीय क्षेत्र प्रभाव भी महत्व के हो जाते हैं, यह सीधा सम्बन्ध भंग हो जाता है। समान्यतः सूक्ष्मदर्शी टेन्सर $\underline{\alpha}'$ का सम्बन्ध $\underline{\Gamma}$ निम्न समीकरण $(B2)$ के समान है—

$$\underline{\Gamma}_{ij}=\sum_{kl}\triangle_{ijkl}\,\alpha'_{kl} \quad (B2)$$

यदि हम मान लें कि स्थानीय क्षेत्र प्रभाव बहुत कुछ समदैशिक है, तो इसका अभिप्राय दूसरे शब्दों में यह है—

$$\triangle_{ijkl}\propto\delta_{ik}\,\delta_{il} \quad (B3)$$

हमने इसका ही उपयोग सिद्धान्त में निकाले गये व्युत्पन्नों में किया है।

चित्रों का विवरण

1 चित्र—नीमेटी प्रावस्था की ज्यामिति, निदेशक $\hat{n}_i$ के साथ आणविक दीर्घ अक्ष θ कोण बनाता है।

2 चित्र—प्रयोगिक प्रारूपी ज्यामिति

3 चित्र—α'-(p-ब्यूटॉक्सि बेंज़िलिडीन)-p-सायनो ऐनिलीन $(BBCA)$

4 चित्र—α'-(p-मीथॉक्सि बेंज़िलिडीन)-p-n—ब्यूटिल ऐनिलीन $(BBCA)$

Raman Memorial Volume
Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14. *No* 3-4. *July-Oct.* 1971, *Pages* 93-113

RAMAN SCATTERING FROM NEMATIC LIQUID CRYSTALS. A DETERMINATION OF THE DEGREE OF ORDERING*

By

E. B. PRIESTLEY, †P. S. PERSHAN AND R. B. MEYER
Division of Engineering and Applied Physics
Harvard University, Cambridge, Massachusetts 02138

AND

D. H. DOLPHIN
Department of Chemistry
Harvard University, Cambridge, Massachusetts 02138

(*Received*, August 20, 1971)

ABSTRACT

A new method for experimentally determining the degree of long range orientational ordering in nematic liquid crystals is presented. This method utilizes the Raman effect and, due to the nature of the scattering process and the experimental arrangement, can be used to probe the ordering on a much smaller spatial scale than has been possible with previously used methods. Also, Raman scattering data provide more information about the molecular ordering than it has been possible to obtain formerly.

I. INTRODUCTION

In the state of uniform thermal equilibrium, the simplest liquid crystalline phase, the nematic, has uniaxial symmetry ∞/mm. The uniaxial nature of this phase derives from a long range orientational ordering in which the typically cigar shaped nematogenic molecules align with their long axes more or less parallel. In contrast to this long range orientational order, there is only short range translational ordering of the

* Work supported in part by the Advanced Research Projects Agency under contract No. DAHC-15-67-C-0219 and by the Divison of Engineering and Applied Physics, Harvard University.

† Present Address: RCA Laboratories, David Sarnoff Research Center, Princeton, N. J. 08540.

molecules. This latter fact is in part responsible for the fluid properties of nematic liquid crystals, whereas their anisotropic properties are a direct consequence of the long range orientational ordering.

Since it is the orientational order that distinguishes the nematic phase from the isotropic phase, it is of interest to measure the degree of this ordering as a function of the various controllable parameters such as temperature, pressure and externally applied fields. Several methods for experimentally determining the degree of alignment have been discussed in the literature.[1, 2] All of these methods utilize the anisotropy in some macroscopic property e.g., diamagnetic susceptibility, dielectric constant, *UV* and *IR* spectra, *X*-ray scattering, opatical dichroism, magnetic resonance, etc. resulting from the preferential alignment of the anisotropic constituent molecule.s Each of the above methods yields a measure of the average alignment over a large sample volume and is non-local in that sense. The purpose of this paper is to describe a new technique for determining the degree of ordering. This technique utilizes the Raman effect and, due to the nature of the scattering process and the experimental arrangement, can be used to probe the ordering on a much smaller scale than has been possible with the previously used methods. Furthermore, as will be discussed in detail later in the paper, Raman scattering data can provide more information about the molecular ordering than it has been possible to obtain formerly. Possible limitations of the technique are also considered at some length in the paper.

II. THE ANGULAR DISTRIBUTION FUNCTION

Before going into the details of the present method, we shall discuss briefly the angular distribution function and point out the significance of the so-called "order parameter." Imagine preparing a uniformly oriented sample by some method, the details of which are unimportant for the present purposes. The average direction of aligment of the molecules within the sample is described by a unit vector $\hat{n}$ called the "director." It is assumed that $\hat{n}$ and $-\hat{n}$ are equivalent physical states (evidenced by the lack of ferroelectric nematic liquid crystals) so that the distribution function must be symmetric with respect to a transformation that turns a molecule through an angle of π about an axis perpendicular to the long molecular axis. At any instant in time a particular molecule may be oriented at some angle θ with respect to $\hat{n}$ due to thermal fluctuations. (See Fig. 1). The azimuthal angle about $\hat{n}$ can be shown by symmetry to be unimportant, i.e., the distribution

Fig. 1 The geometry of the nematic phase. The molecuar long axis makes an anlge θ with the director $\hat{n}$.

function $f(\theta)$ is symmetric about $\hat{n}$ and depends only on the angle θ. Taking the above symmetries into consideration, we can expand $f(\theta)$ in terms of Legendre polynomials in the form

$$f(\cos\theta)=\frac{1}{2}P_0(\cos\theta)+\frac{5}{2}S_1P_2(\cos\theta)+\frac{9}{2}S_2P_4(\cos\theta)+\dots \tag{1}$$

with the coefficients S_n defined by

$$S_n=\int_{-1}^{1}P_{2n}(\cos\theta)f(\cos\theta)\,d(\cos\theta),\ n=1,2,\dots \tag{2}$$

These coefficients are simply the various Legendre polynomials averaged over the molecular distribution function, provided that the latter is taken to be normalized, i.e.

$$\int_{-1}^{1}f(\cos\theta)\,d(\cos\theta)=1.$$

Explicitly, the first two coefficients, S_1 and S_2 are

$$S_1=\frac{1}{2}\left[3<\cos^2\theta>-1\right] \tag{3a}$$

$$S_2=\frac{1}{8}\left[35<\cos^4\theta>-30<\cos^2\theta>+3\right] \tag{3b}$$

where the angular brackets denote the statistical average defined in Eq. 2. For complete order, $<\cos^2\theta>=<\cos^4\theta>=1$ so that $S_1=S_2=1$; for complete disorder, $<\cos^2\theta>=\frac{1}{3}$ and $<\cos^4\theta>=\frac{1}{5}$ so that $S_1=S_2=1$. Any intermediate degree of ordering will correspond to values of S_1 and S_2 which lie between 0 and 1. S_1 as defined in Eq. (3a) is commonly known as the "order parameter" for the nematic phase. Experimental determinations of the degree of nematic ordering have in the past been determinations of S_1. We will show in what follows that, in principle, one can evaluate S_2 as well as S_1 from Raman scattering data, although, in practice, interpretating the results may be less straightforward than simple theory indicates.

III. THEORY

1. The Underlying Principle

We first construct a hypothetical situation which illustrates as simply as possible the principle underlying the method. Imagine a long, rod-shaped molecule with a diatomic fragment ($-A-B$) attached in a co-linear manner to one end. That is, schematically, the molecule has the form ~~~ $A-B$. Furthermore, suppose that only the zz element ($\partial\alpha_{zz}/\partial Q_{AB}$; z being parallel to the long axis of the molecule) of the differential polarizability tensor associated with the $-A-B$ stretching mode is

non zero. Now imagine scattering light from an ensemble of such molecules in which the long molecular axes were held strictly parallel to each other, i.e. a completely ordered ensemble. The intensity of the Raman scattering associated with the $-A-B$ stretching mode would be strongly dependent upon the direction of polarization $\hat{e}_i$ of the incident beam, being maximum when $\hat{e}_i \parallel \hat{n}$ and identically zero when $\hat{e}_i \perp \hat{n}$. Clearly, if orientational disorder were now introduced into the ensemble, the degree of disorder could be detected as a decrease in intensity of the parallel signal and an increase in intensity of the perpendicular signal. We now turn to the problem of establishing a quantitative relationship between the coefficients S_1 and S_2 and the intensity of the Raman scattering from the $-A-B$ stretching mode of our hypothetical molecule.

2. Quantitative Relationships

The intensity of a Stokes-shifted Raman line polarized in a direction γ, excited by a laser beam polarized in a direction σ is[3,4]

$$I_{AB}(\gamma) = \frac{2\pi^2(\nu_0 - \nu_{AB})^4 h \mathcal{N}}{\mu c^4 \nu_{AB}[1 - \exp(-h\nu_{AB}/kT)]} (\alpha'_{\gamma\sigma})^2_{AB} I_0(\sigma). \tag{4}$$

In deriving equation (4) the vibrational part of the molecular wave function has been taken to be that of a harmonic oscillator of frequency ν_{AB} and reduced mass μ; ν_0 is the laser frequency; $\mathcal{N}$ is the effective number of molecules illuminated by the laser that can be viewed by the spectrometer; $I_0(\sigma)$ is the intensity of the laser beam polarized in the σ-direction; and $(\alpha'_{\gamma\sigma})_{AB} = (\partial\alpha_{\gamma\sigma}/\partial Q_{AB})$ is the derivative of the $\gamma\sigma$ component of the polarizability tensor with respect to the normal coordinate Q_{AB} at the equilibrium position.

As stated previously, we have assumed that the differential polarizability tensor associated with the $-A-B$ stretch has only a zz component in the molecular frame of reference, i.e.

$$(\alpha'_m)_{AB} = a \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Since the experiments are done in the laboratory frame of reference, it is necessary to establish a relationship between the differential polarizability tensor viewed in the molecular frame aud that viewed in the laboratory frame. A convenient way of doing this is first to rotate the molecular tensor by an arbitrary rotation, $R(\alpha, \beta, \gamma)$ and then to average over all possible molecular orientations. The details of this procedure are given in Appendix A. We display only the result here [since it is $(\alpha')^2$ that is of interest, we give the result for $<(\alpha')^2>$],

$$<(\alpha'_L)^2_{AB}>=a^2\begin{bmatrix}\frac{3}{8}<(1-c^2)^2> & \frac{1}{8}<(1-c^2)^2> & \frac{1}{2}<(1-c^2)c^2> \\ \frac{1}{8}<(1-c^2)^2> & \frac{3}{8}<(1-c^2)^2> & \frac{1}{2}<(1-c^2)c^2> \\ \frac{1}{2}<(1-c^2)c^2> & \frac{1}{2}<(1-c^2)c^2> & <c^4>\end{bmatrix}$$

where $c\equiv\cos\theta_i$ (see fig. 1) and the angular brackets denote the statistical average defined in Eq. (2). The uniaxial symmetry of the tensor is a consequence of the assumed sample geometry, namely, the sample consists of a single domain with the director $\hat{n}$ parallel to the z-axis of the laboratory frame. Notice that the individual tensor elements involve both $<\cos^2\theta>$ and $<\cos^4\theta>$ so that by making two independent intensity measurements, both quantities can be evaluated experimentally. In principle, any two intensity measurements that do not have the same functional dependence on $<\cos^2\theta>$ and $<\cos^4\theta>$ could be used for this purpose. In practice, however, the sample configuration imposes limitations on which scattering geometries can be experimentally realized. Also, relative intensities can be determined much more accurately than can absolute intensities so tha two depolarization ratio measurements are made instead of two absolute intensity measurements. Figure 2 shows a typical experimental geomety. The incident and scattered beams both propagate along the y-direction. For a given incident polarization (x or z) there are two possible polarizations for the scattered light (also x or z) making a total of four polarization combinations, namely, xz, zz, zx, and xx. From these four intensity measurements we can define two depolarization ratios, namely

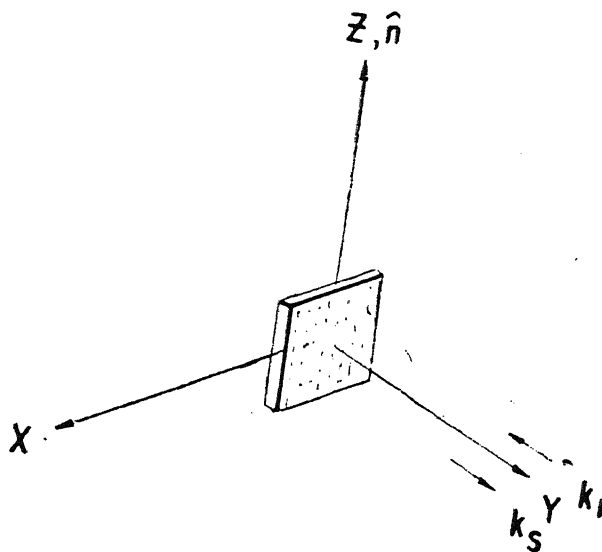



Fig. 2 A typical experimental geometry.

$$\rho_1=\frac{I_{xz}}{I_{zz}} \tag{5a}$$

$$\rho_2=\frac{I_{zx}}{I_{xx}} \tag{5b}$$

It is evident from Eq. (4) that each of these depolarization ratios reduces to a ratio of squared differential polarizability tensor elements, provided the laser intensity and temperature are held constant and there is no change in the effective number of scatterers $\mathcal{N}$ during the two measurements. Under these conditions Eqs. (5) become

$$\rho_1 = \frac{<(\alpha'_{xz})^2>}{<(\alpha'_{zz})^2>} \tag{6a}$$

$$\rho_2 = \frac{<(\alpha'_{zx})^2>}{<(\alpha'_{xx})^2>} \tag{6b}$$

It is straightforward to show that $<\cos^2 \theta>$ and $<\cos^4 \theta>$ can be expressed in terms of ρ_1 and ρ_2 in the form

$$<\cos^2 \theta> = \frac{3\rho_2(2\rho_1+1)}{8\rho_1+3\rho_2+12\rho_1\rho_2} \tag{7a}$$

$$<\cos^4 \theta> = \frac{3\rho_2}{8\rho_1+3\rho_2+12\rho_1\rho_2} \tag{7b}$$

The values of S_1 and S_2 then follow directly from substitution of Eqs. (7) into Eqs. (3).

3. The Non-Ideal Case

The idealized case discussed above, while instructive and simple to visualize, is difficult to realize in practice. The main problem centers around finding a molecule with exactly the properties described. However, it is relatively easy to find rodshaped nematogenic molecules that approximate the ideal case fairly closely. One such molecule is $\mathcal{N}$-(p'-butoxybenzylidene)-p-cyanoaniline (*BBCA*) shown in Fig. 3. The $-A-B$ fragment in *BBCA* is the cyano group ($-C{\equiv}N$).

C_4H_9O-⟨O⟩-CH=N-⟨O⟩-C≡N

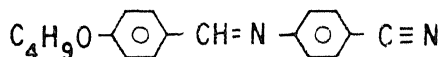



Fig. 3 $\mathcal{N}$-(p'-butoxybenzylidene)-p-cyanoaniline (*BBCA*)

It is found experimentally that for molecules of this general structure the differential polarizability tensor associated with the $-C{\equiv}N$ streteching mode has the form

$$(\alpha'_m)_{CN} = a \begin{bmatrix} \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

in the molecular frame of reference. For *BBCA* the value of ϵ is found to be 0·065. The existence of non-zero xx and yy tensor elements results in correction terms to Eqs. (7). To order ϵ, $<\cos^2 \theta>$ and $<\cos^4 \theta>$ are given by

$$<\cos^2 \theta> = \frac{3\rho_2(2\rho_1+1)-4\rho_2(2\rho_1+1)\epsilon}{8\rho_1+3\rho_2+12\rho_1\rho_2-4(4\rho_1+\rho_2+5\rho_1\rho_2)\epsilon} \tag{8a}$$

$$<\cos^4\theta> = \frac{3\rho_2 - 4\rho_2(1+3\rho_1)\epsilon}{8\rho_1 + 3\rho_2 + 12\rho_1\rho_2 - 4(4\rho_1 + \rho_2 + 5\rho_1\rho_2)\epsilon} \tag{8b}$$

S_1 and S_2 can again be calculated from Eqs. (3) and (8).

IV. DISCUSSION

Two advantages of the new technique are apparent from the foregoing description: (1) the experimental data can potentially give a quantitative evaluation of both $<\cos^2\theta>$ and $<\cos^4\theta>$ whereas other techniques give only $<\cos^2\theta>$; and, (2) the order can be probed on a much smaller scale, the limitations being (*a*) how well the incident beam can be focussed, and (*b*) how selectively the scattered light can be collected. These two advantages in themselves make the technique potentially very powerful. However, there are some tacit assumptions that have been made in the development of the formalism. We turn now to a more careful consideration of these.

First, we have assumed that the principal axes of the differential polarizabiity tensor associated with the $-C{\equiv}N$ stretching mode in *BBCA* coincide with those of whatever tensor quantity is responsible for the nematic alignment. It is not known at present whether this is a valid assumption, since the nature of the forces responsible for nematic ordering is not understood in detail. That is, it is not known to what extent the shape of the molecule, for example, influences the alignment compared to the influence of other forces that are basically of electronic origin. For lack of anything better, we make the assumption, realizing that any changes in the formalism can be handled in a straightforward manner should the need arise. In any event, this assumption does not represent a limitation of the method presented in this paper.

A second and more questionable assumption is that the electric field at the cyano group in the molecule (local field) is the same as the externally applied field ($\underline{E}$-field of the incident laser beam). In effect this means that we have neglected any effects of polarization within the medium. In an isotropic fluid such effects are approximately accounted for in the form of a Lorentz field. There is no clear cut way of extrapolating this procedure in the case of an anisotropic fluid (liquid crystal). Even for the simplest such fluid, the nematic, the dielectric response depends not only on the angular distribution function $f(\theta)$, but also on a correlation function $g(0\Omega/\underline{r}\Omega')$ for two molecules, as a function of their relative separation (r) and orientations (Ω and Ω'). Any attempt at calculating the magnitude of the local field corrections necessarily involves arbitrary assumptions regarding the correlation function g. Thus, we are forced to determine experimentally the importance of local field corrections i

nematic liquid crystals. A complete experimental study of the molecular ordering, as a function of temperature, in the nematic mixture *BBCA-MBBA* (see Fig. 4 for the structure of *MBBA*), together with a critical analysis of the technique dscribed above and its limitations will be published elsewhere. For the present, we have shown explicitly in Appendix B what the neglect of local field corrections means with regard to the interpretation of the Raman data.

$CH_3O-\langle\bigcirc\rangle-CH{=}N-\langle\bigcirc\rangle-C_4H_9$

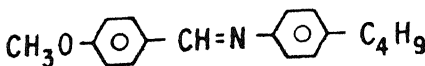



Fig. 4 *N*-(*p*′-methoxybenzylidene)-*p*-*n*-butylaniline (*MBBA*)

In addition to their utility in the determination of S_1 and S_2 for nematic liquid crystals, Raman data may also be useful in sorting out the symmetries of the various liquid crystalline phases that are presently grouped together under the "smectic" classification. The differences between these smectic phases have not been clearly delineated, but presumably they involve differences in the average orientation of the constituent molecules. It seems likely that considerable progress towards a detailed understanding of these phases could be made by studying the Raman scattering from a —C≡N or other suitable probe.

APPENDIX A

We show here in detail how the differential polarizability tensor as viewed in the laboratory frame of reference can be obtained from the molecular differential polarizability tensor associated with a particular vibrational mode of the molecule. The method used is quite general and can be used to rotate any tensor through an arbitrary angle.

It is always possible to form linear combinations of the elements of a tensor of rank r that transform like spherical harmonics of order equal to the rank r of the tensor. In our particular case we are dealing with a second rank tensor $\underline{\underline{\alpha}}'$ and the appropriate linear combinations are

$$B(2, \pm 2)=\frac{1}{2}(\alpha'_{xx}\pm 2i\alpha'_{xy}-\alpha'_{yy}) \tag{Ala}$$

$$B(2, \pm 1)=\mp(\alpha'_{xz}\pm i\alpha'_{yz}) \tag{Alb}$$

$$B(2, 0)=\sqrt{\left(\frac{1}{6}\right)}\left\{(2\alpha'_{zz}-\alpha'_{xx}-\alpha'_{yy})\right\} \tag{Alc}$$

The functions $B(2, m)$ defined above transform like the corresponding $Y_{2,m}$. Consequently, we can make use of the known transformation properties of the $Y_{2,m}$ under

rotations in order to find the rotated differential polarizability tensor $\underline{\underline{a}}'_{rot}$. It will be convenient to define also the scalar

$$B(0, 0)=\sqrt{\left(\frac{1}{3}\right)}\left\{(a'_{xx}+a'_{yy}+a'_{zz})\right\} \qquad \text{(A1d)}$$

Inverting Eqs. (A1) and introducing a somewhat more compact notation yields,

$$\underline{\underline{a}}'=B(0, 0)\underline{\underline{\beta}}^0_0+\sum_m B(2, m)\underline{\underline{\beta}}^2_m \qquad \text{(A2)}$$

where the $\underline{\underline{\beta}}^0_0$ and $\underline{\underline{\beta}}^2_m$ are irreducible tensors defined by

$$\underline{\underline{\beta}}^0_0=\sqrt{\left(\frac{1}{3}\right)}\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}, \qquad \underline{\underline{\beta}}^2_0=\sqrt{\left(\frac{1}{6}\right)}\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 2\end{bmatrix} \qquad \text{(A3)}$$

$$\underline{\underline{\beta}}_{\pm1}=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}0 & 0 & \mp1\\ 0 & 0 & i\\ \mp1 & i & 0\end{bmatrix} \text{ and } \underline{\underline{\beta}}^2_{\pm2}=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1 & \mp i & 0\\ \mp i & -1 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{bmatrix}$$

Rotating $\underline{\underline{a}}'$ by an arbitrary rotation $R(\alpha, \beta, \gamma)$ produces a change in the $B(2, m)$ only and they change in such a way that the new B's can be written as linear combinations of the old B's with coefficients $\mathcal{D}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma)_{m', m}$.[5] Thus the rotated tensor is given simply by

$$\underline{\underline{a}}_{ROT}=B(0, 0)\underline{\underline{\beta}}^0_0+\sum_m \underline{\underline{\beta}}^2_m \sum_{m'} B(2, m')\mathcal{D}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma)_{m', m} \qquad \text{(A4)}$$

It now remains to average over all possible such rotations or, in other words, over the molecular distribution function appropriate to the sample one is considering. In an isotropic fluid, for example, the molecules can have any orientation with equal probability and the molecular distribution function is therefore spherical. Finally, we note that for Raman scattering it is necessary to know $<(\alpha')^2>$ (notice that this is the average of the square rather than the square of the average since the molecules scatter independently).

As an example of the above formalism, we work through the case where $\underline{\underline{a}}'_m$ has a non-zero zz element only and the molecules are assumed to be ordered in the nematic sense in a single domain. We have, then

$$\underline{\underline{a}}'_m=\begin{bmatrix}0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & a\end{bmatrix} \qquad \text{(A5)}$$

For this simple molecular tensor, Eqs. (Al) reduce to

$$B(2, \pm 2) = B(2, \pm 1) = 0 \tag{A6a}$$

$$B(2, 0) = \sqrt{\left(\frac{2}{3}\right)}\, a \tag{A6b}$$

$$B(0, 0) = \sqrt{\left(\frac{1}{3}\right)}\, a \tag{A6c}$$

Taking the xx component of Eq. (A4) we obtain

$$(\alpha'_{ROT})_{xx} = B(0, 0)(\beta^0_0)_{xx} + \sum_m (\beta^2{}_m)_{xx} \sum_{m'} B(2, m')\, \mathcal{D}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma)_{m', m} \tag{A7}$$

From Eqs. (A3) we see that $(\beta^2{}_{\pm 1})_{xx} = 0$ while the other irreducible tensors have non-zero xx components. Eq. (A7) therefore becomes

$$(\alpha'_{ROT})_{xx} = a\left[\frac{1}{3} + \sqrt{\left(\frac{1}{6}\right)}\, \mathcal{D}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma)_{0, -2} - \frac{1}{3}\, \mathcal{D}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma)_{0, 0} + \sqrt{\left(\frac{1}{6}\right)} \mathcal{D}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma)_{0, 2}\right] \tag{A8}$$

Substituting for the $\mathcal{D}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma)_{m', m}$ and performing the necessary algebra gives,

$$(\alpha'_{ROT})_{xx} = \frac{a}{2}[(1 - \cos^2\beta)(1 + \cos 2\gamma)]^2 \tag{A9}$$

Squaring Eq. (A9) and taking the average yields

$$<(\alpha'_{ROT})^2_{xx}> = \frac{a^2}{4} <(1 - \cos^2\beta)^2><(1 + \cos 2\gamma)^2> \tag{A10}$$

It can be seen from the definition of the Euler angles[6] that the angle β corresponds to the angle θ defined in Fig. 1. It is also evident that, even in the nematic phase, the distribution of molecules over the angles α and γ remains isotropic and averages involving these angles can therefore be evaluated directly. In particular,

$$<(1 + \cos 2\gamma)^2> = \frac{3}{2}$$

giving as a final result,

$$<(\alpha'_{ROT})^2_{xx}> = \frac{3}{8} a^2 <(1 - \cos^2\theta)^2> \tag{A11}$$

The other tensor elements can be obtained by an identical procedure. It is also possible to handle vibrations of any symmetry by starting with the proper tensor in the molecular frame of reference and proceeding in the manner indicated above.

APPENDIX B

Consider for a moment the Raman scattering experiment. Sufficiently far from the point of scattering (sample), the electromagnetic field is adequately described by an incident field $\underline{E}_i\ (\sigma)$ polarized in the σ-direction and a scattered field $\underline{E}_s\ (\gamma)$ polarized in the γ-direction. The sample can be represented by a uniaxial scattering amplitude with the symmetry axis parallel to the microscopic director $\hat{\mathbf{n}}$. Thus, there will be a macroscopic tensor $\underline{\underline{\Gamma}}$ relating $\underline{E}_s\ (\gamma)$ to $\underline{E}_i\ (\sigma)$, i.e.

$$\underline{E}_s\ (\gamma) = \Gamma_{\gamma\sigma} E_i(\sigma) \qquad \text{(B1)}$$

Eq. (B1) is a purely macroscopic relationship. It does, however, have a connection to the microscopic order in that the anisotropy in $\underline{\underline{\Gamma}}$ is directly related to the degree of ordering in the sample. Thus, one could use the anisotropy in $\underline{\underline{\Gamma}}$ as a macroscopic measure of the ordering. If local field corrections were negligible, this would correspond identically to measuring the microscopic parameters S_n defined in Section II. When local field effects become important, this simple correspondence breaks down. In general, $\underline{\underline{\Gamma}}$ can be related to the microscopic tensor $\underline{\underline{\alpha}}'$ as shown in Eq. (B2)

$$\Gamma_{ij} = \sum_{kl} \triangle_{ijkl} \alpha'_{kl} \qquad \text{(B2)}$$

Assuming that local field effects are approximately isotropic is equivalent to requiring that

$$\triangle_{ijkl} \propto \delta_{ik} \delta_{jl} \qquad \text{(B3)}$$

This is in fact what has been tacitly assumed in the derivation in Section III.

REFERENCES

1. A. Saupe and W. Maier, Z. Naturforschg. **16a**, 816 (1961).
2. P. Pincus, Journal de Physique **30**, Supplement to Numbers 11-12, page C4-8 (1969).
3. G. Placzek, *Handbuch der Radiologie*, **6** (ii), 205 (1934).
4. L. A. Woodward and D. A. Long, Trans. Faraday Soc. **45**, 1131 (1949).
5. E. P. Wigner, *Group Theory* (Academic Press, New York, 1959), p. 153 ff.
6. H. Goldstein, *Classcial Mechanicr* (Addison-Wesley, Dallas, 1950) p. 107.

Raman Memorial Volume
Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14. *No.* 3-4 *July-Oct.* 1971 *Pages* 115-137

र्ध-चाली क्रिस्टलों के पृष्ठ-अवक्षय स्तर में एल-ओ (LO) फोनॉनों के गुणधर्म की विवेचना

डी. एल. मिल्स

[एलफ्रेड पी. स्लोन फाउण्डेशन फेलो]

भौतिकी विभाग, कैलिफोर्निया विश्वविद्यालय, इरविन,

कैलिफोर्निया, 92664

[प्राप्त—अगस्त 20, 1971]

सारांश

रामन्-प्रकीर्णन की विधि से उस अवक्षय-स्तर (depletion layer) के प्रकाशीय कम्पनों की परीक्षा करने में बड़ी सहायता मिली है जिसका सम्बन्ध अर्ध-चालकों के पृष्ठ से है। अपचारित (doped) In Sb और Ga As में विशेषतया, रामन् स्पेक्ट्रम में एक वह रेखा मिलती है, जो अनपचारित (undoped) क्रिस्टल में पायी जाती है। यह ठीक है कि इन प्रतिदर्शों (samples) में टी-ओ (TO) आवृत्ति की अपेक्षा पिण्ड-प्लाज्मा (bulk plasma) आवृत्ति कहीं ऊँची है। यह स्पष्ट है कि इन प्रयोगों में जो विधायें (modes) पायी जाती हैं, वे ऐसी हैं, जिनके विस्थापन-क्षेत्र पृष्ठ के निकट स्थित हैं। इस शोध प्रबन्ध में इन पृष्ठ-LO-विधाओं का सैद्धान्तिक विवरण दिया जायगा, इनके अनेक गुणधर्मों की विवेचना भी की जायगी।

———

अभी थोड़े दिन हुए, कि पिंकजुक और बुर्स्टाइन [1] ने LO फ़ोनॉनों का उपयोग करके n टाइप और p टाइप के InSb में प्रकाश के रामन्-प्रकीर्णन का अध्ययन किया। इस प्रयोग की कई उल्लेखनीय विशेषतायें हैं। He-Ne लेज़र से प्राप्त 6328A° विकिरण का उपयोग उत्तेजक विकरण के रूप में किया गया। इस तरंग-दैर्ध्य के लिए क्रिस्टल अपार्य (opaque) है, अतः प्रकीर्णन त्वचा के निकट ही होता है, जिसकी मोटाई इस काम के लिए 100A° माप की होगी। लेज़र फोटॉन (ऊर्जा 1·96 eV) ऊर्जा की दृष्टि से 1·89eV पर स्थित E_1 ऊर्जा-अन्तर (energy gap) के निकट होते हैं। LO-फोनॉन रेखाओं की तीव्रता की ताप-निर्भरता से जैसा व्यक्त होता है, यह लगता है कि यह प्रयोग अनुनाद-रामन् क्षेत्र में किया गया था। इनके सम्बन्ध में जो वरण-नियम (selection rules) पाये गये, वे उन वरण-नियमों से भिन्न थे, जिनका सम्बन्ध अनपचारित क्रिस्टल के आयतन में व्यक्त LO फोनॉन प्रकीर्णन से था। इस प्रयोग में जो वरण-नियम पाये गये उनकी व्यख्या पिंकजुक और बुर्स्टाइन ने

इस मान्यता पर की कि प्रकाशीय-त्वक्-गम्भीरता (optical skin depth) और पृष्ठ-अवक्षय स्तर (surface depletion layer) दोनों ही बहुत कुछ एक मोटाई के हैं। अवक्षय स्तर में जो प्रबल वैद्युत क्षेत्र विद्यमान है, उसके कारण क्षेत्र-प्रेरित रामन् प्रकीर्णन उत्पन्न होता है, और इनके कारण ही प्रेक्षित वरण-नियमों की ग्राह्यता भी प्रतीत होती है।

पिंकजुक और बुर्स्टाइन [1] ने क्रिस्टलों के सम्बन्ध में वाहक-सान्द्रताओं (carrier concentrations) के जिन क्षेत्रों का अध्ययन किया है, उनमें से अधिकांश में क्रिस्टल-पिंड में इलेक्ट्रॉनों की प्लाज्मा आवृत्ति ω_p क्रिस्टल की TO आवृत्ति ω_{TO} की अपेक्षा बड़ी है। ऐसी अवस्था में, पृष्ठ से दूर जो तितवन (screening) वाहकों द्वारा प्राप्त हुआ है, वह लिडेन-सैक्स-टेलर (Lyddane-Sachs-Teller, LST) स्प्लिटिंग को शून्य तक कम कर देने के लिए पर्याप्त है। इसी कारण, क्रिस्टल पिंड में लम्बे तरंग दैर्ध्य के अनुदैर्ध्य और अनुप्रस्थ प्रकाशीय कम्पन एक ही आवृत्ति, ω_{TO}, पर प्राप्त होते हैं। फिर भी, जो रेखा पिंकजुक और बुर्स्टाइन ने अध्ययन की, वह अनपचारित क्रिस्टल की LO आवृत्ति के निकट केन्द्रित थी। वस्तुतः दोनों ही LO और TO फोनॉन रेखायें पूरी LST स्प्लिटिंग वाली पायी गयीं, यद्यपि $\omega p \gg \omega_{TO}$ थी। स्पष्ट है, कि यह तभी हो सकता है, जब कि LO विधा से सम्बन्ध रखने वाला विस्थापन-क्षेत्र अवक्षय स्तर के वाहक-मुक्त-क्षेत्र के भीतर ही स्थित हो। अतः पिंकजुक और बुर्स्टाइन ने LO आवृत्ति पर जो विधा पायी है वह ऐसी पृष्ठ-प्रकाशीय विधा होनी चाहिए, जिसका विस्थापन क्षेत्र त्यों त्यों शून्य की ओर अग्रसर हो, ज्यों ज्यों हम अवक्षय स्तर में होते हुए क्रिस्टल-पिण्ड में प्रवेश करें। उशिओडा [3] ने भी n टाइप के $GaAs$ के पश्च प्रकीर्णन (back scattering) रामन् अध्ययन में स्पष्ट LO और TO रेखा पायी हैं। क्रिस्टल को जब 5145 और 4880 A° लेज़र विकिरणों द्वारा उद्दीप्त किया गया, तो एक ऐसी स्पष्ट LO और TO फोनॉन-रेखा मिली जिसकी LST स्प्लिटिंग पिण्ड-अनपचारित क्रिस्टल की प्रकृति की थी। क्रिस्टल इस विकिरण के लिए अपार्य है, अतः पुनः यह प्रकीर्णन अवक्षय स्तर के भीतर ही होता है, यह स्पष्ट है। जब उसी क्रिस्टल को $YAG; Nd$ लेज़र के $1{\cdot}06\mu$ विकिरण से उद्दीप्त किया गया, तो रामन्-स्पेक्ट्रम में केवल एक ही रेखा TO आवृत्ति पर प्राप्त हुई। यह क्रिस्टल $1{\cdot}06\mu$ फोटॉनों के प्रति पार्य (transparent), अतः इस उदाहरण में प्रकीर्णन क्रिस्टल के पिण्ड में होता है। इन दोनों प्रयोगों से इस विचार की पुष्टि होती है कि LO आवृत्ति वाली विधा पृष्ठ के निकट ही स्थित है। ऐसा तभी मिलता है, जब इसकी तीव्रता TO रेखा की तीव्रता से मिलती-जुलती हो और ऐसा तब होता है, जब प्रकाशीय-त्वक्-गंभीरता और अवक्षय स्तर की मोटाई लगभग एक सी ही हो।

इस शोध प्रबन्ध का उद्देश्य यह है कि अवक्षय-स्तर की विद्यमानता में LO आवृत्ति पर या उसके निकट जो विधा (mode) होती है, उसका सरल सैद्धान्तिक विवरण दिया जाय। हम सीधे-सादे एक भौतिक चित्र से प्रारम्भ करेंगे, और विस्थापन-आयाम के लिए (क्रिस्टल के भीतर गंभीरता के फलन के रूप में) श्रोडिंगर समीकरण से मिलता-जुलता एक समीकरण प्राप्त करने का यत्न करेंगे। इस सिद्धान्त में जो प्रभावी विभव लेना चाहिए वह तो जटिल है। माध्यम में जो इलेक्ट्रान-प्लाज़्मा है, उसके अनुनादी युग्मन (resonant coupling) के कारण विधा सदा ही अवमन्दित (damp) हो जाती है। (हम इस समय केवल n-टाइप के द्रव्य तक ही सीमित रहना चाहेंगे)। इस सम्बन्ध में जो सर्वसामान्य समीकरण है, उसके सरल विश्लेषी हल प्राप्त नहीं किए जा सकते, यद्यपि यह ठीक है कि समीकरण के इन हलों के कुछ सामान्य गुणधर्म अवश्य व्यक्त होने लगते हैं। अतः हम सर्वसामान्य समीकरण के एक सरल रूप की ही

विवेचना करेंगे और इस बात के अनुमान लगाने का प्रयत्न करेंगे कि अनपचारित क्रिस्टल की *LO* आवृत्ति द्वारा विधा की आवृत्ति में कितना विस्थापन हो जाता है। अपितु, इसका भी हम अनुमान लगावेंगे कि इलेक्ट्रान-प्लाज़्मा के साथ जो युग्मन हुआ है, उसके विधा की अवमन्दन-दर कितनी प्रभावित हुई है

मान लीजिए कि द्रव्य का पृष्ठ $x-y$ तल में z-अक्ष के अभिलम्ब दिशा में है। हम जालक (lattice) के केवल उन्ही कम्पनों को लेंगे जिनमें विस्थापन-क्षेत्र पृष्ठ की केवल अभिलम्ब दिशा में परिवर्तित होता हो। पृष्ठ के समान्तर दो दिशाओं में कम्पन का तरंग दैर्घ्य अनन्त मान कर हम चलेंगे। दृश्य प्रकाश का तरंगदैर्ध्य जालक स्थिरांक की अपेक्षा से बहुत लम्बा है, अतः रामन्-स्पेक्ट्रम में जो विधायें प्राप्त होती हैं, उनका हम इस सन्निकटन के साथ यथेष्ट विवरण दें सकेंगे। हम उन्ही विधाओं की परीक्षा करेंगे, जिनमें विस्थापन पृष्ठ के अभिलम्बी दिशा में है। मान लीजिए कि एक एकल-सेल पृष्ठ से z दूरी पर स्थित है, और इसमें आयनों के सापेक्ष विस्थापन का आयाम (amplitude) $u(z)$ है। हम यह मानकर चलेंगे कि जालक स्थिरांक a_0 जितना है, लगभग उतने दूरी के भीतर $u(z)$ का मान धीरे धीरे परिवर्तित होता है। जो विस्थापन-आयाम $u(z)$ है, वह निम्न समीकरण का पोषक होगा--

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} u(z)+\omega^2{}_l u(z)+\omega^2{}_l a^2{}_0\beta \frac{\partial^2 u(z)}{\partial z^2}=\frac{e^*}{M} E(z) \quad (1)$$

इस समीकरण में β तो विमाहीन घटनानुरूपी प्राचल (dimensionless phenomenological parameter) है। मान लीजिए कि $\beta>0$, और अनेक क्रिस्टलों में तो β का मान इकाई के निकट होगा। किसी दी हुई एकल-सेल में आयनों की प्रकाशीय गति से संबद्ध जो प्रभावी आवेश (चार्ज) हो, वह, मान लो कि e^* है, और गति में भाग लेने वाले आयनों का समानीत द्रव्यमान (reduced mass) M है, z पर विद्युत् क्षेत्र $E(z)$ है, जब $E(z)=0$, और पृष्ठ की अनुपस्थिति में हो, तो समीकरण (1) के आधार पर तरंग-सदिश हल (wave vector) k के तलीय तरंग हल हो सकते हैं, और आवृत्ति $\omega(k)$ निम्न समीकरण द्वारा सूचित की जा सकती है—

$$\omega^2(k)=\omega^2 l[1-\beta(a_0 k)^2].$$

विद्युत्-क्षेत्र में दो आदान समाविष्ट हैं, एक तो वह जो आयनों की गति के कारण क्षेत्र बना है, और दूसरा वह, जो आयनों की गति द्वारा इलेक्ट्रॉन-गैस में जो कुछ घनत्व-उच्चावचन प्रेरित हुआ है, उसमें उत्पन्न क्षेत्र। इन प्रभावों के विवरण के लिए हम एक सरल सिद्धान्त का प्रयोग करेंगे। मान लीजिए कि बिन्दु z पर इलेक्ट्रानों का घनत्व $u(z)$ है, और संख्या-धारा घनत्व $j(z)$ है। अब क्योंकि कणों की संख्या तो पूर्ववत् बनी रहती है, अतः

$$\frac{\partial n(z)}{\partial t}+\frac{\partial j(z)}{\partial z}=0, \quad (2)$$

इलेक्ट्रान गैस का गति-समीकरण निम्न होगा—

$$\frac{\partial j(z)}{\partial t}+\frac{1}{r}j(z)=\frac{e}{m}n(z)E(z) \quad (3)$$

इनके साथ-साथ पॉयसाँ समीकरण मिलाने पर

$$\frac{\partial}{\partial z}[E(z)+4\pi P(z)]=4\pi en(z) \tag{4}$$

प्रत्येक ईकाई आयतन के लिए जो द्विध्रुव-आघूर्ण घनत्व $P(z)$ है, वह निम्न समीकरण द्वारा मिलेगा—

$$P(z)=\frac{1}{4\pi}(\epsilon_\infty-1)E(z)+n_1e^*u(z) \tag{5}$$

इस समीकरण में एकल सेलों की प्रति इकाई आयतन संख्या n_1 है। इस प्रकार समीकरण 2–5 तक हमें एक दूसरा सम्बन्ध $u(z)$ और $E(z)$ के बीच में प्रदान करते हैं, जिसके आधार पर गति समीकरण (1) को कुछ सहायता मिल सकती है। हम उस हल को ही मान्यता देंगे जिसमें सभी राशियाँ, जैसे $e^{i\omega t}$, समय के साथ बदलती हैं। हम माध्यम का एक घातीय प्रभाव (linear response) ही विवेचना में लेंगे, और समीकरण (3) के दक्षिण पार्श्व में जो विद्युत्-घनत्व $n(z)$ है उसे पृष्ठ-भूमिक मान $u(z)$ द्वारा प्रतिस्थापित करेंगे। साथ ही साथ हम एक नये विमाहीन फलन $p(z)$ को भी कार्य में लावेंगे, जिसकी परिभाषा इस प्रकार है—

$$n_0(z)=\bar{n}p(z) \tag{6}$$

इसमें क्रिस्टल पिण्ड में जो इलक्ट्रॉन-घनत्व है, इसे $\bar{n}$ द्वारा व्यक्त किया गया है। पृष्ठ $(z=0)$ पर फलन $p(z)$ का मान इकाई (एक) की अपेक्षा बहुत कम हो जाता है, और फिर जैसे-जैसे अवक्षय स्तर में होकर हम चलते हैं, इसका मान धीरे-धीरे बढ़ कर इकाई होने लगता है। समीकरण 2-5 को थोड़ा सा साधने पर हमें यह मिलेगा—

$$\frac{\partial}{\partial z}[E(z)+4\pi P(z)]=\frac{\omega_p^2}{\omega^2}\frac{\epsilon_\infty}{1+\frac{i}{\omega\tau}}\frac{\partial}{\partial z}[p(z)E(z)] \tag{7}$$

जिसमें $\omega^2{}_p=4\pi ne^2/m$ पिण्ड प्लाज्मा आवृत्ति है। पृष्ठ से बहुत दूर होने पर $E(z)$ और $P(z)$ लुप्त हो जाते हैं, अतः समीकरण (7) का समाकलन किया जा सकता है, और फिर

$$E(z)+4P(z)=\frac{\omega_p^2}{\omega^2}\frac{\epsilon_\infty}{1+\frac{i}{\omega\tau}}p(z)E(z) \tag{8}$$

$E(z)$ को $u(z)$ के पदों में हल करने के लिए समीकरण (8) को समीकरण (5) की सहायता से हल करना चाहिए, फिर जो परिणाम प्राप्त हो, उसे समीकरण (1) में प्रतिस्थापित करना चाहिए। फिर थोड़ा सा हेर-फेर करके (जब $\omega^2{}_I=4\pi n_I\,{}^{*2}(M)$, हमें यह मिलेगा—

$$-\beta a^2{}_0\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}+\frac{\omega^2{}_I}{\omega^2{}_l}\frac{1}{\dfrac{\omega^2{}_p}{p(z)\left(1+\frac{i}{\omega\tau}\right)^{-1}}}u(z)=\left[1-\frac{\omega^2}{\omega^2{}_l}\right]u(z) \tag{9}$$

समीकरण (9) उसी रूप का है जैसा श्रोडिंगर-समीकरण। प्रभावीविभव निम्न द्वारा दिया जावेगा—

$$V(z)=\frac{\omega^2{}_l}{\omega^2{}_t}\left[p(z)\quad \frac{\omega^2{}_p}{\omega^2\left(1+\frac{i}{\omega\tau}\right)}-1\right]^{-1}$$

हम उस अवस्था पर विचार करेंगे, जब $\omega\tau \gg 1$। तब $V(z)$ को इस प्रकार लिखेंगे—

$$V(z)=\frac{\varpi^2{}_l}{\varpi^2{}_t}\left\{\frac{\left[\frac{\omega^2{}_p}{\omega^2}p(z)-1\right]}{\left[\frac{\omega^2{}_p}{\omega^2}p(z)-1\right]^2+\left(\frac{1}{\omega\tau}\right)^2}+\frac{i}{\omega\tau}\,\frac{\frac{\omega^2{}_p}{\omega^2}p(z)}{\left[\frac{\omega^2{}_p}{\omega^2}p(z)-1\right]^2+\left(\frac{1}{\omega\tau}\right)^2}\right\} \tag{10}$$

समीकरण(9) से स्पष्ट है कि यदि हम *LO* आवृत्ति $\omega^2=\omega^2 l+\omega^2{}_I \gg \omega^2 t$ के निकट की आवृत्ति वाली विधाओं की खोज के लिए चलें तो हमें विभव $V(z)$ की बद्ध अवस्थाओं का भी पता चल जावेगा। क्वाण्टम यान्त्रिकी में जिस प्रकार के विभवों से हमें काम पड़ता है, उनकी समता में प्रभावी विभव $V(z)$ बिलकुल भिन्न है। इसके दो कारण हैं: प्रथम तो यह कि $V(z)$ स्वयं आइगेनमान ω^2 पर निर्भर है अतः हमें समीकरण (9) को स्वतःसंगत (self consistent) विधि से हल करना चाहिए, अर्थात् $V(z)$ के निकालने के लिए ω^2 को हमें एक उपयुक्त मान देना चाहिए, और तब हल करके परिणामी आइगेनमान निकालना चाहिए, और यदि ω^2 का मान लिया गया आरम्भिक मान आइगेन-मान नहीं है, तो किसी पुनरावृत्ति विधि (iteration procedure) का उपयोग करना चाहिए। इस शोध प्रबन्ध में हम केवल उन विधाओं को लेंगे, जो $\omega^2 l$ के बहुत निकट होंगे, और इसलिए हम समीकरण (10) में ω^2 के स्थान पर $\omega^2 l$ लेंगे। हमारे कार्य के लिए तो यह बहुत ही छोटा सा सन्निकटन है। दूसरा यह, कि विभव $V(z)$ जटिल है। इसका काल्पनिक अंश तो इसलिए है कि आयन-गति इलेक्ट्रॉन गैस को उत्तेजित करती है। इस प्रकार आयन अपनी ऊर्जा इलेक्ट्रॉन गैस को स्थानान्तरित कर देते हैं, और यह ऊर्जा ऐसी प्रक्रियाओं द्वारा क्षय हो जाती है, जिन पर श्रान्तिकाल τ (relaxation time) निर्भर है।

पृष्ठ से दूरी z के अनुसार विभव किस प्रकार परिवर्तित होता है, इसकी अब विवेचना करेंगे। हम मानकर चलेंगे कि क्रिस्टल पिण्ड में वाहक-सान्द्रता काफी बड़ी है, जिससे $\omega^2{}_p/\omega^2{}_l \gg 1$. इस शर्त की पूर्ति उन प्रतिदर्शों के लिए होती है, जिनका उपयोग पिंकजुक और बुर्स्टाइन ने अपने उपर्युक्त प्रयोगों में किया। भौतिक तर्कों से यह ठीक है कि जब पृष्ठ के निकट $\omega^2{}_p\, p(z)/\omega^2 l \ll 1$ होगा, तभी निकट आवृत्ति वाली विधा भी संभव होगी। सरलता के लिए हम मानना चाहेंगे कि पृष्ठ पर $p(z)=0$, यह शून्य से प्रारंभ करके फिर धीरे धीरे एकरसता से इकाई की ओर अग्रसर होगा, और जब इसका मान इकाई हो गया, इसकी दूरी पृष्ठ से L होगी अर्थात् O और L के बीच में इसका मान शून्य से ऊपर उठकर 1 हो जायगा। इस प्रकार, प्रारंभ में तो $\omega^2{}_p\, p(z)/\omega^2{}_p$ इकाई से कम है, और फिर बढ़कर, धीरे-धीरे जब $z=L$, तब इसक मान इकाई हो जाता है। समीकरण (10) के अनुसार जब $\omega_{t\tau} \gg 1$, $V(z)$ के वास्तविक और काल्पनिक दोनों भागों में स्पष्ट समानता तब आ जावेगी जब $\omega^2{}_p\, p(z)/\omega^2{}_l$ का मान धीरे धीरे इकाई होने लगेगा। $V(z)$ के काल्पनिक भाग पर विचार कीजिए। मान लीजिए कि जब $z=l$, तब $\omega^2{}_p\, p(z)/\omega^2{}_l$ का मान इकाई है (जब कि स्वभावतः $l \ll L$ है) तो जब l के पास z हो,

$$\frac{\omega^2{}_p}{\omega^2{}_l}\, p(z)=1+\frac{\omega^2{}_p}{\omega^2{}_l}\, p'(l)(z-l)+\dots$$

और

$$Im\ V(z)=\frac{i}{p'(l)}\left(\frac{\omega_l\omega_I}{\omega_t\omega_p}\right)^2\frac{\delta}{(z-1)^2+\delta^2}. \tag{11}$$

इस समीकरण में हमने लम्बाई δ और ले ली है—

$$\delta=\frac{1}{p'(l)}\left(\frac{\omega_l}{\omega_p}\right)^2\frac{1}{\omega_l\tau} \tag{12}$$

लम्बाई δ की माप क्या है, यह भी देखना चाहिए। विभाओं के आधार पर हम अनुमान लगा सकते हैं कि $p'(l)1\sim(1/L)$ । अतः यदि $\omega_p\gg\omega_l$, और $\omega_l\gg1$, तो $\delta\ll L$, अतः प्रभावी विभव का काल्पनिक भाग उच्च शिखर पर लगभग तब होगा जब $z=l$; $Im\ V(z)$ में शिखर की चौड़ाई अवक्षय-स्तर की मोटाई L से छोटी होगी, इस शिखर का भौतिक स्रोत क्या है, यह स्पष्ट है। जब $z=l$, तो स्थानीय प्लाज़्मा आवृत्ति $w^2{}_p\, p(z)$ जालक गति की आवृत्ति के बराबर होती है। $z=1$ हो जाने पर जो चौड़ाई δ मिलती है, उसके क्षेत्र के भीतर [अर्थात् $\omega^2{}_p/\omega_1{}^2\gg1$ विधा और $\omega^2{}_p\, p(z)/\omega^2{}_l\ll1$ विधा (पृष्ठ के निकट) के बीच में) होने वाले ऊर्जा के अनुनादी स्थानान्तरण के कारण अवक्षय-स्तर में कोई न कोई ऐसा बिन्दु अवश्य होगा, जिस पर इलेक्ट्रॉन गैस जालक-गति के साथ अनुनादित होगी। जालक गति से इलेक्ट्रॉन गैस की ओर ऊर्जा के अनुनादी स्थानान्तरण का होना इस भाँति की पृष्ठ विधा की एक बड़ी विशेषता है। पिण्ड कम्पनों के सिद्धान्त में कोई भी घटना ऐसी देखने को नहीं मिलती।

$V(z)$ के वास्तविक भाग में भी $z=l$ के निकट एक स्पष्ट (तीक्ष्ण) संरचना मिलती है। वस्तुतः $z=l$ के निकट, $Re\ V(z)$ में भी उसी प्रकार का पतला अनुनाद है, जिसका रूप क्रिस्टल के परावैद्युतांक के वास्तविक भाग में स्थित अनुनादी रूप से मिलता-जुलता है, जबकि आवृत्ति ωt के निकट हो।

अब मान लीजिए कि z का मान l से काफी भिन्न है। समीकरण (11) से स्पष्ट है कि $ImV(z)$ छोटा होगा, जब $z-l$ मान δ की अपेक्षा बड़ा हो। जब $z\ll l, \omega^2{}_p p(z)/\omega^2 l\ll1$, और

$$Re\ V(z)\approx-\frac{w^2{}_I}{w_t{}^2},\ \ Im\ V\ (z)\approx0.$$

यदि $z\gg l, \omega_p{}^2 p(z)/\omega^2 l\gg1$, और

$$Re\ V(z)\approx+\frac{w_I{}^2 w^2{}_l}{w^2{}_t{}^2\omega^2{}_p},\ \ Im\ V\ (z)\approx0.$$

यदि कुछ समय तक हम अनुनादी संरचना $ImV\ (z)$ पर $z=l$ के निकट विचार न करें, तो विभव उस आकर्षक कूप (well) के रूप का होगा जिसकी गहराई $0<z<l$ के प्रान्त में $\omega_I{}^2/\omega^2{}_t$ हो, और जिसका प्रतिकर्षी रोध (repulsive barrier) $z=l$ के क्षेत्र में $+\omega_l{}^2\omega_I{}^2/w_p{}^2\omega_t{}^2$ की ऊँचाई का हो। यह स्पष्ट है कि विभव में ऐसी बद्ध अवस्थायें (bound states) होंगी, जिनके लिए विस्थापन-क्षेत्र

$0<z<l$ प्रान्त में सीमित होगा और जो $z>l$ के लिए तेजी से चरघातांकिक रूप से क्षय होकर शून्य हो जायगा । निम्न स्थिति की बद्ध अवस्थाओं की आवृत्ति (frequency) इस प्रकार की होगी कि

$$1-\frac{w^2}{w^2_t}\approx-\frac{w^2_I}{w^2_t},$$

अथवा

$$w^2\approx w^2_I+w^2_t=w^2_l.$$

पिंकजुक और बुर्स्टाइन द्वारा प्रेक्षित रामन्-स्पेक्ट्रम में जो विशेषतायें पायी जाती हैं, उनको हम इन्हीं बद्ध-अवस्थाओं के साथ सम्बन्धित मानते हैं ।

चित्र (1) में, हम विभव $V(z)$ के वास्तविक और काल्पनिक भाग अंकित कर रहे हैं, और साथ ही साथ $p(z)$ भी दे रहे हैं, जिनसे वे विशेषतायें स्पष्ट हो जायँ जिनका विवरण ऊपर दिया गया है ।

निम्न स्थिति वाली विधाओं की आवृत्ति ω^2_l से कितनी भिन्न हो सकती है, इस पर हम अब विचार करेंगे ।

जालक गति से इलेक्ट्रान गैस को जो अनुनादी स्थानान्तरण प्राप्त होता है, उसके कारण निम्न-स्थिति वाली विधाओं की अवमन्दन-दर में हेर-फेर हो जाता है । यह हेर-फेर इस कारण से कितना होता है, इसका भी हम अनुमान लगावेंगे । समीकरण (10) में जो पूर्ण विभव $V(z)$ दिया हुआ है, उसकी सहायता से समीकरण (9) का वैश्लेषिक हल निकालना संभव नहीं है । अतः पूर्ण विभव के समीकरण के स्थान में हम सरल सन्निकटी व्यंजक का उपयोग करेंगे । $V(z)$ के स्थान में हम निम्न लेंगे—

$$Re\ V(z)=\begin{cases}-\dfrac{w^2_I}{w^2_t} & 0<z<l\\[2ex] +\dfrac{\omega^2_I w^2 l}{\omega_l w^2_p} & l<z<\infty\end{cases}$$

और

$$ImV(z)=i\pi\triangle\delta(z-l),$$

जिसमें

$$\triangle=\frac{1}{p'(l)}\left(\frac{\omega_l\omega_I}{\omega_l\omega_p}\right)^2\approx L\left(\frac{\omega_l\omega_I}{\omega_l\omega_p}\right)^2.$$

ऐसा करने पर समीकरण (9) निम्न रूप का हो जाता है—

$$-\beta a_0^2\frac{\partial^2u}{\partial z^2}+\left\{-\frac{\omega^2_I}{\varpi^2_t}\theta(l-z)+\frac{\omega^2_I\,\omega^2_l}{\omega_l\,\omega_p}\theta(z-l)+i\pi\triangle\delta(z-l)\right\}u(z)$$

$$=\left[1-\frac{\omega^2}{\omega_t^2}\right] u(z). \tag{13}$$

समीकरण (13) के यदि बद्ध अवस्था वाले हल निकालने हों [$\omega>\omega_l$] तो सीमान्त प्रतिबन्ध यह लेना होगी $u(z)\to 0$, जैसे जैसे $z\to\infty$ । इसके अतिरिक्त यह भी आवश्यक होगी कि, $\frac{\partial u}{\partial z}=0$, जब $z=0$ (पृष्ठ पर) । इस प्रकार जिन परिणामों पर हम पहुँचेंगे, वे $z=0$ पर लगाये सीमान्त प्रतिबन्ध (boundary condition) पर कुछ विशेष निर्भर न होंगे ।

जब $0<z<l$, तो समीकरण (13) से

$$u(z)=A\cos(Qz)$$

जिसमें

$$Q=\frac{1}{\beta^{1/2}a_0}\left(\frac{\omega_l^2-\omega_t^2}{\omega_t^2}\right)^{1/2}, \tag{14}$$

किन्तु जब $l<z<\infty$ हो, तो

$$u(z)=B\exp(-\gamma z),$$

जिसमें

$$\gamma=\frac{1}{\beta^{1/2}a_0}\left[\frac{\omega^2-\omega_l^2}{\omega_t^2}\right]^{1/2}.$$

हम यह मानकर चले हैं कि ωp का मान काफी इतना ऊंचा है कि $\omega^2_l w^2_l/\omega^2_l\omega^2_p<<l$ क्योंकि InSb $w^2_l/\omega^2_t<<1$ है, इस द्रव्य के लिए वाहक सान्द्रताओं के निमित्त यह प्रतिबन्ध अच्छी तरह पुष्ट होता है ।

जब $z=l$ हो, उस समय $u(z)$ के सम्बन्ध में दो प्रतिबन्ध लगाने चाहिए—

$$u(l-)=u(+l)$$

$$\beta a_0^2\left[\frac{\partial u}{\partial z}(l+)-\frac{\partial u}{\partial z}(l-)\right]=+i\pi\triangle u(l).$$

इन दो समीकरणों से हम आवृत्ति ω^2 के लिए निम्न आइगेन मान समीकरण प्राप्त करेंगे—

$$Q\tan Q\,l=\gamma-i\frac{\pi\triangle}{\beta a_0^2} \tag{15}$$

इस समीकरण (15) के दाहिने पार्श्व का एक अशून्य काल्पनिक भाग है, अतः Q जटिल होना चाहिए । समीकरण (14) के आधार पर स्पष्ट है कि ω^2 जटिल है । इलेक्ट्रान गैस और जालक गति के बीच में जो अनुनादी युग्मन होता है, उससे अवमन्दन दर में कुछ हेर-फेर हो जाता है । इस हेर-फेर का अनुमान हम आवृत्ति के काल्पनिक भाग के आधार पर कर सकते हैं ।

ω के निकट जो wl है उसको लेकर हम समीकरण (15) के हल प्राप्त कर सकते हैं। हम देखेंगे कि निम्न स्थिति वाली विधाओं के लिए ωl से दूर ω विस्थापन बहुत छोटा सा है। अतः हम γ को निम्न राशि द्वारा प्रतिस्थापित कर सकते हैं—

$$\gamma_0 = \frac{1}{\beta^{1/2} a_0} \left[\frac{\omega^2{}_l - \omega^2{}_t}{\omega_t^2} \right]^{1/2} = \frac{\omega_l}{\beta^{1/2} a_0 \omega_t}. \tag{16}$$

ऐसी अवस्था में समीकरण (15) निम्न हो जावेगा–

$$\tan Ql = \frac{\gamma_0 - i \dfrac{\pi \triangle}{\beta a_0^2}}{Q} = \frac{\bar{\gamma}}{Q} \tag{17}$$

जिसमें $\gamma = \gamma_0 - i\pi\triangle / \beta a_0^2$

जब ω के पास ही w हो, तब समीकरण (17) का दाहिना पार्श्व बहुत बड़े मान का हो जायगा क्योंकि Q बहुत छोटा है। अतः Ql का मान $\pi(n+\frac{1}{2})$ के मानों के निकट का हो जायगा, जिसमें स्पर्श (t_{an}) विभिन्न है। हम यह मान लेंगे

$$Q = \frac{\pi}{l}(n+\tfrac{1}{2}) + \epsilon$$

जिसमें ϵ अल्प है। ऐसी अवस्था में हमें मिलेगा कि $|\tilde{\gamma} l| \gg 1$

$$Q = \frac{\pi}{l}(n+\tfrac{1}{2}) - \frac{\pi}{l^2} \frac{(n+\frac{1}{2})^2}{\tilde{\gamma}} + \ldots \tag{18}$$

तथा

$$\frac{\omega}{\omega_l} = 1 - \frac{\pi^2}{2} \beta \left(\frac{\omega_t}{\omega_l}\right)^2 \left(\frac{a_0}{l}\right)^2 (n+\tfrac{1}{2})^2 + \beta \left(\frac{\omega_t}{\omega_l}\right)^2 \frac{n^2 (n+\frac{1}{2})^3 a_0^2}{\tilde{\gamma} l^3} + \ldots \tag{19}$$

समीकरण (19) के दाहिने पार्श्व के दो पदों के हम वास्तविक भाग लेकर LO आवृत्ति ω_l से दूर वाली n^{th} विधा का प्रभाजी विस्थापन प्राप्त कर सकते हैं :

$$\frac{\delta\omega_n}{\omega_l} = -\frac{\pi^2}{2} \beta \left(\frac{\omega_t}{\omega_l}\right)^2 \left(\frac{a_0}{l}\right)^2 (n+\tfrac{1}{2})^2 \left[1 - \frac{(n+\frac{1}{2})}{|\tilde{\gamma}|^2 l} \quad \frac{\omega_l}{\beta^{\frac{1}{2}} a_0 \omega_t} + \ldots\right] \tag{20}$$

समीकरण (20) के पार्श्व मे जो पहला पद है, वह वस्तुतः ω_l से दूर वाला आवृत्ति विस्थापन है, जिसका सम्बन्ध l मोटाई वाली विधा से है और जिसका सीमान्त प्रतिबन्ध

$$\left.\frac{\partial u}{\partial z}\right|_{z=0} = 0 \text{ तथा } u(l) = 0$$

यह आवृत्ति विस्थापन वस्तुतः बहुत ही अल्प है। $n=0$ वाली निम्नतम विधा के लिए—

$$\frac{\delta\omega_0}{\omega_l} \approx \left(\frac{a_0}{l}\right)^2 \approx 10^{-3}$$

अतः समीकरण (20) में दिया गया आवृत्ति-विस्थापन बहुत ही न्यून है, और इन विधाओं के कारण जो रेखा उत्पन्न होगी वह LO आवृत्ति के अति निकट ही देखने को मिलेगी। जब तक दाहिने पार्श्व का त्रुटि शोधक पद अल्प है, आपतित विकिरण को अनुदैर्घ्य प्रकाशीय विधाओं ऐसे व्यूह (array) का सामना करना पड़ता है, जिसका आवृत्ति स्पेक्ट्रम l मोटाई वाली सिल्ली से प्राप्त किया गया हो। स्मरण रहना चाहिए कि l अवक्षय स्तर की मोटाई नहीं है। इलेक्ट्रान गैस में स्थानिक प्लाज्मा आवृत्ति जब शून्य से बढ़ती बढ़ती LO आवृत्ति ω_l तक पहुँच जावे, ऐसे बिन्दु की पृष्ठ से जो दूरी होगी वह यह l है।

अब हम उस अवमन्दन पर विचार करेंगे, जो इलेक्ट्रॉन गैस में परिणामी युग्मन के द्वारा उत्पन्न होता है। कल्पना कीजिए कि $\delta\omega_R^{(0)}$ से अभिप्राय उस हेर-फेर से है जो विधा के आवृत्ति-विस्थापन में होता है (समीकरण (20) के दाहिने पार्श्व के प्रथम पदके अनुसार)—

$$\frac{\delta\omega_n^{(0)}}{\omega_l}=\frac{\pi^2}{2}\ \beta\left(\frac{\omega_t}{\omega_l}\right)\left(\frac{a_0}{l}\right)(n+\tfrac{1}{2})^2$$

ऐसी अवस्था में अवमन्द दर को इस प्रकार लिखा जा सकता है—

$$\frac{\Gamma}{\omega_l}=\frac{Im(\omega)}{\omega_l}=2\frac{\delta\omega_n^{(0)}}{\omega_l}\cdot\frac{(n+\frac{1}{2})}{|\tilde{\gamma}|^2 l}\ im\ (\tilde{\gamma})$$

$$=\pi\beta\left(\frac{\delta\omega_n^{(0)}}{\omega_l}\right)\left(\frac{\triangle}{l}\right)(2n+1)\left[\left(\frac{\pi\triangle}{a_0}\right)^2+\left(\frac{\omega_l}{\omega l}\right)^2\right]^{-1} \quad (21)$$

हम जानते ही हैं कि निम्न स्थिति की विधाओं के लिए—

$$\frac{\delta\omega_n^{(0)}}{\omega_l}\approx 10^{-3}\ \text{और}\ \frac{\triangle}{l}\approx\frac{\triangle}{L}\approx\left(\frac{\omega_l}{\omega_p}\right)^2\ll 1,$$

इससे स्पष्ट है कि इलेक्ट्रॉन गैस के साथ विधा अनुनादी युग्मन किया जाय तो उससे विधा के क्षय-दर में थोड़ा सा ही हेर-फेर होगा, क्योंकि अन्य स्रोतों द्वारा LO फोनॉन की मोटाई में हेरफेर 1 cm^{-1} कोटि का है। परिणामी युग्मन क्यों अप्रभावी है, इसका कारण यह है कि शिखर $Im\ V(z)$ उस बिन्दु पर स्थित है, जिस पर कि विभव का वास्तविक भाग आकर्षक से प्रतिकर्षक प्रवृत्ति में बदल जाता है, विस्थापन $u(z)$ का आयाम $z>l$ के लिए गिर कर बहुत शीघ्र ही शून्य हो जाता है (अधिक से अधिक जालक स्थिरांकों की कोटि का) (InSb के योग्य जो प्राचल हैं, उनके सम्बन्ध में यदि यह दूरी आँकी जावे)। इसका अभिप्राय यह है कि जब z का मान l के निकट हो, तो तरंग-फलन का आयाम छोटा ही होगा, और इलेक्ट्रॉन गैस के साथ विधा का युग्मन हलका सा होगा, इसके कारण Γ/ω_l का मान जो $\triangle/l$ की कोटि का है, $\delta\omega_n/\omega_l$ के बराबर गिर कर कम हो जायगा।

इस शोध प्रबन्ध में हमने रामन् विधि का उपयोग करके उन प्रकाशीय विधाओं के भौतिक गुणधर्मों की विवेचना की है जो अपचारित अर्धचालकों के अवक्षय स्तर के भीतर LO फोनॉन आवृत्ति के निकट देखी जाती है। वस्तुतः इन विधाओं की प्रकृति पृष्ठीय प्रकाशीय फोनॉनों जैसी ही है, फिर भी हमारी समझ में निम्न स्थिति वाली विधाओं की आवृत्ति LO फोनॉन आवृत्ति के बहुत निकट होनी चाहिए। अब क्योंकि विषम (non uniform) इलेक्ट्रॉन गैस के साथ विधा का अनुनादी युग्मन होता है, इसके कारण रामन् रेखा की चौड़ाई में हेर-फेर बहुत थोड़ा ही होगा, यदि हम सामान्य समीकरण (9) और (10) को सरल प्रतिदर्श प्राप्त करने के लिए समर्थ मानें। अब तक प्रयोग द्वारा जो प्रेक्षण हमें मिले हैं, उनसे

इस बात का समर्थन होता है । हमने जिन प्रयोग-कर्त्ताओं के कार्य का उल्लेख पीछे किया है [1,3] उनमें से किसी में उस हेर-फेर का उल्लेख नहीं मिलता जो LO फोनॉन आवृत्ति पर देखी गयी रामन् रेखा की चौड़ाई में वस्तुतः प्राप्त होता है । यह स्थिति वस्तुतः शोचनीय है । सैद्धान्तिक दृष्टि से इन विधाओं के आधार पर अपचारित अर्धचालकों के अवक्षय स्तर के गुणधर्मों की विवेचना किया जाना संभव है । रामन् प्रकीर्णन विधि की उपयोगिता का यह एक दूसरा महत्वपूर्ण उदाहरण होगा, ऐसा हमें विश्वास है ।

टिप्पणी

इस प्रबन्ध के शोध कार्य को एयर फोर्स ऑफिस आव साइंटिफिक रिसर्च (USAF) के अनुदान AFOSR-1936 से प्रोत्साहन मिला है । संयुक्त राज्य अमरीका के शासन को अधिकार है कि इस कार्य को कहीं फिर प्रकाशित करे अथवा इसके पुनर्मुद्रणों को वितरित करे ।

चित्रों के विवरण

चित्र 1. $5(z)$ फलन का रेखा चित्र; विभव $V(z)$ के वास्तविक और काल्पनिक भाग

Raman Memorial Volume
Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14. *No* 3-4. *July-Oct.* 1971, *Pages* 115-137

COMMENTS ON THE PROPERTIES OF *LO* PHONONS IN THE SURFACE DEPLETION LAYER OF SMICONDUCTING CRYSTALS†

By

D. L. Mills*

Department of Physics, University of California, Irvine, California 92664

[*Received* August 20, 1971]

ABSTRACT

The technique of Raman scattering has proved to be a powerful means of examining optical vibrations in the depletion layer associated with the surface of semiconductors. In particular, in doped InSb and GaAs, one observes a line in the Raman spectrum at the *LO* frequency of the undoped crystal, even though in these samples, the bulk plasma frequency is large compared to the *TO* frequency. It is clear that the modes observed in such experiments haves displacement fields localized near the surface. In this paper, we present a simple theoretical description of these surface *LO* modes, and we discuss a number of their properties.

Recently, Pinczuk and Burstein[1] have studied the Raman scattering of light by *LO* optical phonons in *n* type and *p* type InSb. There are several interesting features of this experiment. The exciting radiation consisted of 6328Å radiation from a He-Ne laser. At this wavelength, the crystal is opaque, so the scattering event takes place within the skin depth, which is presumably the order of 100Å in this work. The laser phonons (energy 1.96 ev) lie very close in energy to the E_1 energy gap at 1.89 ev. The experiment was thus carried out in the resonance Raman regime, as indicated by the temperature dependence of the intensity of the *LO* phonon line.[1], [2] The selection rules were observed to differ from the selection rules appropriate to scattering from *LO* phonons in the bulk of an undoped crystal. The

† Research sponsored by the Air Force Office of Scientific Research, Office of Aerospace Research, USAF, under Grant No. AFOSR 70-1936. The United States Government is authorized to reproduce and distribute reprints for Governmental purpose notwithstanding any copyright notation hereon.

* Alfred P. Sloan Foundation Fellow.

selection rules observed in the experiment were explained by Pinczuk and Burstein by noting that the optical skin depth and the thickness of the surface depletion layer are comparable. The strong electric field present in depletion layer leads to field-induced Raman scattering, and to selection rules consistent with those observed.

Throughout most of the region of carrier concentrations in the crystals studied by Pinczuk and Burstein,[1] the plasma frequency ω_p of the electrons in the bulk of the crystal is large compared to the *TO* frequency ω_{TO} of the crystal. Under these conditions, far from the surface, the screening provided by the carriers is sufficient to reduce the Lyddane-Sachs-Teller (*LST*) splitting to zero, so in the bulk of the crystal, the longitudinal and transverse optical vibrations of long wavelength occur at the same frequency ω_{TO}. The line studied by Pinczuk and Burstein[1] was centered about the *LO* frequency of the undoped crystal, however. In fact both the *LO* and *TO* phonon line were observed with the full *LST* splitting even though $\omega_p \gg \omega_{TO}$. It is clear that the only way this may occur is for the displacement field associated with the *LO* mode to be localized within the carrier free region of the depletion layer. The mode at the *LO* frequency observed by Pinczuk and Burstein must thus be regarded as a surface optical mode, with a displacement field that falls to zero as one moves through the depletion layer into the bulk of the crystal. Ushioda[3] has also observed a distinct *LO* and *TO* line in a back-scattering Raman study of *n* type GaAs. When the crystal was illuminated with 5145Å and 4880Å laser radiation, a distinct *LO* and *TO* phonon line with an *LST* splitting characteristic of the bulk undoped crystal was observed. The crystal is opaque to this radiation, so again the scattering event takes place within the depletion layer. When the same crystal was illuminated with 1.06μ radiation from a *YAG;Nd* laser, only one line at the *TO* frequency was observed in the Raman spectrum. The crystal is transparent to the 1.06μ photons, so the scattering event occurs in the bulk of the crystal in this latter instance. These two experiments confirm the notion that the mode at the *LO* frequency is localized near the surface. It is observed with intensity comparable to the intensity of the *TO* line only under conditions in which the optical skin depth and the thickness of the depletion layer are comparable.

The purpose of this paper is to present a simple theoretical description of the mode at or near the *LO* frequency, in the presence of the depletion layer. We begin with a simple physical picture, and derive a Schrödinger-like equation for the amplitude of the displacement, as a function of depth in the crystal. The effective potential that enters the theory is complex; the mode is always damped by virtue of a resonant coupling to the electron plasma in the medium. (We confine our attention to *n* type material). The general equation does not possess simple analytic solutions, although some general properties of the solutions of the equation are readily exposed.

We then consider a simplified version of the general equation, and obtain an estimate of the shift in frequency of the mode from the *LO* phonon frequency of the undoped crystal, and for the contribution to the damping rate of the mode from coupling to the electron plasma.

Let the surface of the material lie in the x—y plane, normal to the z-axis. Consider vibrations of the lattice in which the displacement field varies only in the direction normal to the surface; the wavelength of the vibration in the two directions parallel to the surface will be presumed to be infinite. We should get an adequate description of modes observed in the Raman spectrum with this approximation, since the wavelentgh of visible light is very long compared to the lattice constant. We examine modes in which the displacement is normal to the surface. Let $u(z)$ denote the amplitude of the relative displacement of the ions in the unit cell located at distance z from the surface. We assume $u(z)$ varies slowly over a distance the order of a lattice constant a_0. The displacement amplitude $u(z)$ will satisfy an equation of the form

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} u(z)+\omega_t^2 u(z)+\omega^2{}_t a^2{}_0 \beta \frac{\partial^2 u(z)}{\partial z^2}=\frac{e^*}{M} E(z) \tag{1}$$

In this equation β is a dimensionless phenomenological parameter. We presume $\beta>0$, and for most crystals, β will assume a value near unity. The effective charge associated with optical motion of the ions in a given unit cell is e^* and the reduced mass of the ions that participate in the motion is M. The electric field at z is $E(z)$. When $E(z)=0$, and in the absence of a surface, Eq. (1) admits plane wave solutions of wave vector k and with frequency $\omega(k)$ given by

$$\omega^2(k)=\omega^2{}_t[1-\beta(a_0 k)^2]$$

The electric field $E(z)$ contains two contributions, one from the field set up by the motion of the ions, and the second from the density fluctuation induced in the electron gas by the ion motion. We shall use a simple local theory to describe these effects. Let $n(z)$ be the density of electrons at point z, and let $j(z)$ be the number current density. Then since particle number is conserved,

$$\frac{\partial n(z)}{\partial t}+\frac{\partial j(z)}{\partial z}=0. \tag{2}$$

The equation of motion of the electron gas is

$$\frac{\partial j(z)}{\partial t}+\frac{1}{\tau} j(z)=\frac{e}{m} n(z)\, E(z). \tag{3}$$

We supplement these relations by Poisson's equation:

$$\frac{\partial}{\partial z}[E(z)+4\pi P(z)]=4\pi e n(z) \tag{4}$$

The dipole moment density per unit volume $P(z)$ is given by

$$P(z)=\frac{1}{4\pi}(\epsilon_\infty-1)E(z)+n_Ie^*u(z) \tag{5}$$

where n_I is the number of unit cells/unit volume. Eqs. (2)—(5) provide a second set of relations between $u(z)$ and $E(z)$ to supplement the equation of motion Eq. (1). We consider solutions in which all quantitites vary with time like $e^{i\omega t}$. We study the linear response of the medium and replace the electron density $n(z)$ on the right hand side of Eq. (3) by the background value $n_0(z)$. Furthermore, introduce a new dimensionless function $p(z)$ defined by

$$n_0(z)=\bar{n}\,p(z) \tag{6}$$

where $\bar{n}$ is the electron density in the bulk of the crystal. The function $P(z)$ assumes a value small compared to unity at the surface ($z=0$), and rises to unity as one passes through the depletion layer. Upon manipulating Eqs. (2)—(5) a bit, one nfids

$$\frac{\partial}{\partial z}[E(z)+4\pi P(z)]=\frac{\omega_p^2}{\omega^2}\frac{\epsilon_\infty}{1+\frac{i}{\omega\tau}}\frac{\partial}{\partial z}[p(z)E(z)] \tag{7}$$

where $\omega^2_p=4\pi\bar{n}e^2/m$ is the bulk plasma frequency. Since $E(z)$ and $P(z)$ vanish far from the surface, Eq. (7) can be integrated, and

$$E(z)+4\pi P(z)=\frac{\omega_p^2}{\omega^2}\frac{}{1+\frac{i}{\omega\tau}}p(z)E(z) \tag{8}$$

Eq. (5) allows one to solve Eq. (8) to solve for $E(z)$ in terms of $u(z)$. We then substitute the result into Eq. (1). After some rearrangement, if $\omega^2 I=4\pi n_Ie^{*2}/M$, we find

$$-\beta a^2_0\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}+\frac{\omega^2_I}{\omega^2_t}\frac{1}{p(z)\dfrac{\omega^2_p}{\omega^2\left(1+\frac{i}{\omega\tau}\right)}-1}u(z)=\left[1-\frac{\omega^2}{\omega^2_t}\right]u(z) \tag{9}$$

Eq. (9) has a form similar to the Schrödinger equation. The effective potential is given by

$$V(z)=\frac{\omega_I^2}{\omega^2_I}\left[p(z)\frac{\omega_p^2}{\omega^2\left(1+\frac{i}{\omega\tau}\right)}-1\right]^{-1}$$

We consider the case where $\omega\tau \gg 1$. Then $V(z)$ may be written

$$V(z)=\frac{\omega^2_I}{\omega^2_t}\left\{\frac{\left[\frac{\omega^2_p}{\omega^2}p(z)-1\right]}{\left[\frac{\omega^2_p}{\omega^2}p(z)-1\right]^2+\left(\frac{1}{\omega\tau}\right)^2}+\frac{i}{\omega\tau}\frac{\frac{\omega^2_p}{\omega^2}p(z)}{\left[\frac{\omega^2_p}{\omega^2}p(z)-1\right]^2+\left(\frac{1}{\omega\tau}\right)^2}\right\} \tag{10}$$

From Eq. (9), one can see that the search for modes with frequency near the LO frequency $\omega^2_l=\omega^2_t+\omega^2_I \gg \omega^2_t$ leads one to search for the bound states of the potential $V(z)$ The effective potential $V(z)$ differs from the kind of potentials encountered in quantum mechanics for two reasons. First of all, $V(z)$ depends on the eigenvalue ω^2 itself. One must therefore solve Eq. (9) in a self-consistent manner, i.e., one must assume a value for ω^2 to compute $V(z)$, then solve for the resulting eigenvalue, and employ an iteration procedure if the initial value chosen for ω^2 is not an eigenvalue. In this paper, we consider only modes with frequency very close to ω^2_l, so we shall replace the factors of ω^2 in Eq. (10) by ω^2_l. For our purposes, this will be a minor approximation. Secondly, the potential $V(z)$ is complex. The imaginary part arises because the ion motion excites the electron gas. The ions thus transfer energy to the electron gas, and this energy is dissipated by the processes responsible for the relaxation time τ.

Consider the variation of the potential with the distance z from the surface. We suppose the carrier concentration in the bulk of the crystal is sufficiently large that $\omega^2_p/\omega^2_l \gg 1$. This condition is satisfied for the samples used by Pinczuk and Burstein and by Ushioda in the experimental work cited above. It is clear on physical grounds that for a mode with frequency near ω_l to exist, one needs $\omega^2_p\, p(z)/\omega^2_l \ll 1$ near the surface. We assume for simplicity that $p(z)$ is zero at the surface, then rises smoothly to unity within a distance L of the surface. Thus, initially $\omega^2_p\, p(z)/\omega^2_l$ is small compared to unity, and it rises up to a value large compared to unity when $z=L$. From Eq. (10), when $\omega_l\ \tau \gg 1$, one can see that a sharp resonance in both the real and imaginary part of $V(z)$ occurs when $\omega^2_p\, p(z)/\omega^2_l$ passes through unity. Consider the imaginary part of $V(z)$. Suppose $\omega^2_p\, p(z)/\omega^2_l$ assumes the value unity when $z=l$, where necessarily $l<L$. Then for z near l,

$$\frac{\omega^2_p}{\omega^2_l}p(z)=1+\frac{\omega^2_p}{\omega^2_l}p'(l)(z-l)+\ldots$$

and

$$Im\ V(z)=\frac{i}{p'(l)}\left(\frac{\omega_l\omega_I}{\omega_t\omega_p}\right)^2\frac{\delta}{(z-l)^2+\delta^2}\,. \tag{11}$$

We have introduced the length

$$\delta=\frac{1}{p'(1)}\left(\frac{\omega_l}{\omega_p}\right)^2\frac{1}{\omega_l\tau}\,. \tag{12}$$

Consider the magnitude of the length δ. One expects $p'(l) \sim 1/L$, from dimensional considerations. Thus, if $\omega_p \gg \omega_l$ and $\omega_l \gg 1$, one finds $\delta \ll L$. Hence, the imaginary part of the effective potential is sharply peaked about the point $z=l$. The width of the peak in $Im V(z)$ is small compared to the thickness L of the depletion layer. The physical origin of this peak is clear. When $z=l$, the local electron plasma frequency $\omega^2_p\, p(z)$ is equal to the frequency of the lattice motion. In a region of space of width δ centered at $z=l$, resonant transfer of energy between the *LO* mode and the electron gas occurs. When the conditions we assume here obtain ($\omega^2_p/\omega^2_l \gg 1$ and $\omega^2_p\, p(z)/\omega^2_l \ll 1$ near the surface) there will always be one point in the depletion layer for which the electron gas will resonate with the lattice motion. The existence of the resonant transfer of energy from the lattice motion to the electron gas is a unique feature of the surface mode of the type considered here; there is no analogue of this phenomena in the theory of bulk vibrations. The real part of $V(z)$ also contains sharp structure near $z=l$. In fact, near $z=l$, $Re V(z)$ contains a narrow resonance with a form similar to the resonance in the real part of the dielectric constant of the crystal, when the frequency is near ω_t.

Now suppose z is far from l. From Eq. (11), one sees that $Im V(z)$ is small when $|z-l|$ is large compared to δ. For $z \ll l$, $\omega^2_p\, p(z)/\omega^2_l \ll 1$ and

$$Re\ V(z) \approx -\frac{\omega^2_I}{\omega^2_t},\ Im\ V(z) \approx 0.$$

If $z \gg l$, $\omega_p^2 p(z)/\omega^2_l \gg 1$, and

$$Re\ V(z) \approx +\frac{\omega^2_I}{\omega^2_l}\frac{\omega^2_l}{\omega^2_p},\ Im V(z) \approx 0.$$

Thus, if we put aside the resonant structure in $V(z)$ near $z=l$ for the moment, the potential consists of an attractive well of depth ω^2_I/ω^2_t in the region $0<z<l$, and a repulsive barrier of height $+\omega^2_l\, \omega^2_I/\omega^2_p\, \omega^2_t$ in the region $z>l$. It is clear that the potential will contain bound states, for which the displacement field is confined to the region $0<z<l$, and decays to zero exponentially fast for $z>l$. The low lying bound states will have a frequency such that

$$1-\frac{\omega^2}{\omega^2_t} \approx -\frac{\omega^2_I}{\omega^2_t},$$

or

$$\omega^2 \approx \omega^2_I + \omega^2_t = \omega^2_l.$$

It is these bound states that we associate with the features in the Raman spectrum observed by Pinczuk and Burstein, and by Ushioda.

In Figure (1), we sketch the real and imaginary parts of the potential $V(z)$, as well as $p(z)$ in order to display the features described above.

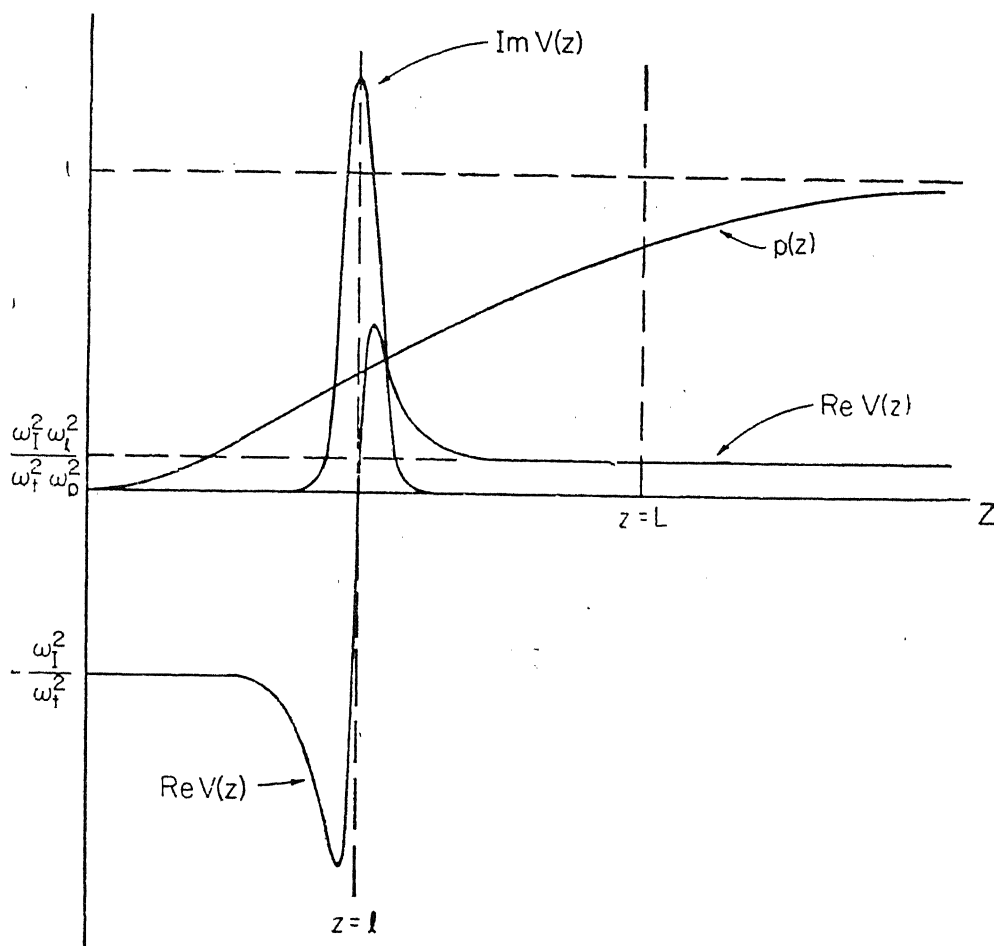



Fig. 1. A sketch of the function $p(z)$, and the real and imaginary part of the potential $V(z)$.

We now estimate the amount by which the frequency of the low lying modes differs from $\omega^2{}_l$, and we also estimate contribution to the damping rate of the low lying modes that results from the resonant transfer of energy from the lattice motion to the electron gas. Since it is not possible to obtain an analytic solution to Eq. (9) with the full form of the potential $V(z)$ given in Eq. (10), we shall replace the full form by a simple approximate expression. We replace $V(z)$ by the form

$$Re\,V(z)=\begin{cases}-\dfrac{\omega^2{}_I}{\omega^2{}_t} & 0<z<l\\[2ex] +\dfrac{\omega^2{}_I\,\omega^2{}_l}{\omega^2{}_t\,\omega^2{}_p} & l<z<\infty\end{cases}$$

and

$$Im\,V(z)=i\pi\triangle\delta(z-l),$$

where

$$\triangle=\frac{1}{p'(l)}\left(\frac{\omega_l\omega_I}{\omega_t\omega_p}\right)^2\approx L\left(\frac{\omega_l\omega_I}{\omega_t\omega_p}\right)^2.$$

Equation (9) then becomes

$$-\beta a_0^2\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}+\left\{-\frac{\omega_I^2}{\omega_t^2}\theta(l-z)+\frac{\omega_I^2\,\omega_l^2}{\omega_t^2\,\omega_p^2}\,\theta(z-l)+i\pi\triangle\delta(z-l)\right\}u(z)$$

$$=\left[1-\frac{\omega^2}{\omega_t^2}\right]u(z). \tag{13}$$

We look for bound state solutions of Eq. (13) $[\omega>\omega_l]$ by imposing the boundary condition $u(z)\rightarrow 0$ as $z\rightarrow\infty$. We also require $\frac{\partial u}{\partial z}=0$ at $z=0$ (the surface). The conclusions that follow do not depend on the boundary condition imposed at $z=0$ in a sensitive way.

For $0<z<l$, from Eq. (13), one finds

$$u(z)=A\cos(Qz)$$

where

$$Q=\frac{1}{\beta^{1/2}a_0}\left(\frac{\omega_l^2-\omega^2}{\omega_t^2}\right)^{1/2}, \tag{14}$$

while for $l<z<\infty$,

$$u(z)=B\exp(-\gamma z),$$

where

$$\gamma=\frac{1}{\beta^{1/2}a_0}\left[\frac{\omega^2-\omega_t^2}{\omega_t^2}\right]^{1/2}.$$

We have assumed ω_p is sufficiently large that $\omega^2_l\,\omega^2_l/\omega^2_t\,\omega^2_p \ll 1$. This condition is well satisfied in InSb for the carrier concentrations of interest, since $\omega^2_l/\omega^2_t \ll 1$ in this material.

There are two conditions to be applied to $\boldsymbol{u}(z)$ at $z=l$:

$$u(l-)=u(l+)$$

$$\beta a_0^2\left[\frac{\partial u}{\partial z}(l+)-\frac{\partial u}{\partial z}(l-)\right]=+i\pi\triangle u(l).$$

From these two equations, one obtains an eigenvalue equation for the frequency ω^2:

$$Q\tan Ql=\gamma-i\frac{\pi\triangle}{\beta a_0^2} \tag{15}$$

Since the right hand side of Eq. (15) has a non-zero imaginary part, Q will be complex. From Eq. (14), one sees that ω^2 is complex. The contribution to the damping rate of the mode that results from resonant coupling between the electron gas and the lattice motion will be obtained from the imaginary part of the frequency.

We look for solutions to Eq. (15) with ω near ω_l. We will find that for the low lying modes, the shift of ω away from ω_l is quite small. Hence we replace γ by the quantity

$$\gamma_0=\frac{1}{\beta^{1/2}a_0}\left[\frac{\omega^2_l-\omega^2_t}{\omega_t^2}\right]^{1/2}=\frac{\omega_l}{\beta^{1/2}a_0\omega_t}. \tag{16}$$

Then Eq. (15) becomes

$$\tan Ql=\frac{\gamma_0-i\dfrac{\pi\triangle}{\beta a_0^2}}{Q}=\frac{\tilde{\gamma}}{Q} \tag{17}$$

where $\tilde{\gamma}=\gamma_0-i\pi\triangle/\beta a_0^2$

For ω near ω_l, the right hand side of Eq. (17) becomes very large, since q is small. Thus, Ql will lie near the values $\pi(n+\frac{1}{2})$, where the tangent is singular.

We let

$$Q=\frac{\pi}{l}\,(n+\tfrac{1}{2})+\epsilon,$$

where ϵ is small. We then find, upon noting that $|\tilde{\gamma}l|\gg 1$,

$$Q=\frac{\pi}{l}\,(n+\tfrac{1}{2})-\frac{\pi}{l^2}\frac{(n+\frac{1}{2})^2}{\tilde{\gamma}}+\dots \tag{18}$$

and

$$\frac{\omega}{\omega_l}=1-\frac{\pi^2}{2}\beta\left(\frac{\omega_t}{\omega_l}\right)^2\left(\frac{a_0}{l}\right)^2(n+\tfrac{1}{2})^2+\beta\left(\frac{\omega_t}{\omega_l}\right)^2\frac{\pi^2(n+\frac{1}{2})^3a_0^2}{\tilde{\gamma}l^3}+\dots \tag{19}$$

Thus, the fractional shift of the n^{th} mode away from the *LO* frequency ω_l is given by taking the real part of the first two terms of the right hand side of Eq. (19) :

$$\frac{\delta\omega_n}{\omega_l}=-\frac{\pi^2}{2}\beta\left(\frac{\omega_t}{\omega_l}\right)^2\left(\frac{a_0}{l}\right)^2(n+\tfrac{1}{2})^2\left[1-\frac{(n+\frac{1}{2})}{|\tilde{\gamma}|^2l}\,\frac{\omega_I}{\beta^{1/2}a_0\omega_t}+\dots\right]. \tag{20}$$

The leading term on the right hand side of Eq. 20 is precisely the shift in frequency away from ω_l for a mode confined to a layer of thickness l, with the boundary conditions

$$\left.\frac{\partial u}{\partial z}\right|_{z=0}=0 \text{ and } u(l)=0$$

applied. This frequency shift is in fact very small. For the lowest mode with $n=0$,

$$\frac{\delta\omega_0}{\omega_l}\approx\left(\frac{a_0}{l}\right)^2\approx 10^{-3}.$$

Thus the frequency shift given in Eq. (20) is very small, and one should indeed observe the line produced by these modes very close to the *LO* frequency. So long as the correction term on the right hand side is small, the incident radiation encounters an array of longitudinal optical modes with a frequency spectrum very similar to that associated with a slab of thickness l. Recall that l is not the thickness of the depletion layer. It is rather the distance from surface of the point in the electron gas where the local plasma frequency rises from zero, to a value equal to the *LO* frequency ω_l.

Next consider the damping produced by the resonant coupling into the electron gas. Let $\delta\omega_R^{(0)}$ represent the contribution to the frequency shift of the mode from the leading term on the right hand side of Eq. (20) :

$$\frac{\delta\omega_n^{(0)}}{\omega_l} = \frac{\pi^2}{2}\beta\left(\frac{\omega_l}{\omega_l}\right)\left(\frac{a_0}{l}\right)(n+\tfrac{1}{2})^2.$$

Then the damping rate may be written in the form

$$\frac{\Gamma}{\omega_l} = \frac{Im(\omega)}{\omega_l} = 2\frac{\delta\omega_n^{(0)}}{\omega_l}\frac{(n+\frac{1}{2})}{|\tilde{\gamma}|^2 l} Im(\tilde{\gamma})$$

$$= \pi\beta\left(\frac{\delta\omega_n^{(0)}}{\omega_l}\right)\left(\frac{\triangle}{l}\right)(2n+1)\left[\left(\frac{\pi\triangle}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{\omega_I}{\omega_l}\right)^2\right]^{-1} \tag{21}$$

Upon noting that for the low lying modes,

$$\frac{\delta\omega_n^{(0)}}{\omega_l} \approx 10^{-3}, \text{ and } \frac{\triangle}{l} \approx \frac{\triangle}{L} \approx \left(\frac{\omega_l}{\omega_p}\right)^2 \ll 1,$$

one sees that the resonant coupling of the mode to the electron gas produces only a small contribution to the decay rate of the mode, since contribution to the width of the LO phonon from other sources is typically the order of 1 cm^{-1}. The reason why the resonant coupling is ineffective is that the peak in $Im\,V(z)$ is located at the point where the real part of potential shifts from attractive to repulsive in character. The amplitude of the displacement $u(z)$ falls to zero very rapidly (over a distance the order of a few lattice constants at most) for $z > l$, if one estimates this distance for the the parameters appropriate to InSb. This means that the amplitudes of the wave function is small when z is near l, and the mode couples to the electron gas in a weak manner. This reduces Γ/ω_l from a value the order of $\triangle/l$ that one might expect by the factor $\delta\omega_n/\omega_l$.

In this paper, we have discussed the physical properties of the optical modes observed near the LO phonon frequency inside the depletion layer of doped semiconductors, by the Raman scattering technique. While these modes in fact have the character of surface optical phonons, we find the frequency of the low lying modes should be very close to the LO phonon frequency. The resonant coupling of the mode to the non-uniform electron gas leads to only a small contribution to the Raman linewidth, if our simple model provides a correct representation of the more general equations (9) and (10). These results appear consistent with the data available to date. For example, no anomalous contribution to the Raman linewidth of the feature observed at the LO phonon frequency was reported by workers cited earlier.[1], [3] These results are in fact unfortunate, since these modes in principle provide a means of probing the properties of depletion layer region of doped semicon-

ductors, and this would represent another important application of the Raman scattering technique.

REFERENCES

1. A. Pinczuk and E. Burstein, Phys. Rev. Letters **21**, 1073 (1968). A. Pinczuk and E. Burstein, page 429 of *Light Scattering Spectra of Solids*, edited by G. B. Wright (Springer-Verlag, New York Inc., New York, 1968).
2. S. Ushioda, A. Pinczuk, E. Burstein and D. L. Mills, p. 347 of *Light Scattering Spectra of Solids*, edited by G. B. Wright (Springer-Verlag, New York Inc., New York, 1960) and E. Burstein, D. L. Mills, A. Pinczuk, and S. Ushioda, Phys. Rev. Letters **22**, 348 (1969).
3. S. Ushioda, Physics Letters **33A**, 159 (1970).

Raman Memorial Volume
Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14. *No.* 3-4 *July-Oct.* 1971, *Pages* 139-155

नियोपेण्टेन-d_0, नियोपेण्टेन-d_{12}, एथेन-d_0 और एथेन-d_6 की रामन्-तीव्रतायें

आर० जी० स्निडर,
शेल डेवलेपमेंट कम्पनी, एमरीविले, केलिफोर्निया, 94608
(संयुक्त राज्य अमेरिका)

[प्राप्त-नवम्बर 10, 1971]

सारांश

द्रव नियोपेण्टेन d_0, नियोपेण्टेन d_{12}, एथेन-d_0, और एथेन-d_6 की रामन्-तीव्रतायें मापी गयीं। सम-दैशिक और विषमदैशिक, दोनों अंगों की विवेचना के लिए परिवर्तित बन्ध-ध्रुवणता-प्रतिरूप का उपयोग किया गया है।

बहुत समय से यह बात विदित है कि जिन अणुओं में चतुष्फलकीय सममिति है उनमें आसानी से बल-क्षेत्रों और तीव्रता-प्रतिरूपों (intensity models) का परीक्षण किया जा सकता है। कतिपय लेखकों ने [1,2,3] बन्ध-ध्रुवणता (bond polarizability) सिद्धान्त की प्रागुक्तियों (predictions) की परीक्षा करने के लिए नियोपेण्टेन-d_0 और नियोपेण्टेन-d_{12} की प्रेक्षित रामन्-तीव्रताओं का विशेष रूप से उपयोग किया है। ये विवेचनायें इन अणुओं के पूर्णतः-सममित कम्पनों तक ही सीमित थीं। कुछ ही दिन हुए, हमने रामन् तीव्रताओं के आधार पर बन्ध-ध्रुवणता-प्राचलों (parameters) के परिकलन की एक सर्वसामान्य विधि निकाली है। इसी प्रसंग में हमने नियोपेण्टेन समस्या पर फिर विचार किया। हमारा उद्देश्य पूर्णतः सममितिक अंग पर सूक्ष्मता से विचार करना तो था ही, हमारा अभीष्ट यह भी था कि विषमदैशिकता (anisotropy) सम्बन्धी अंगों को भी हम अपने परिकलनों में सम्मिलित कर सकें, क्योंकि इस विषय की पहले मीमांसा नहीं की गयी थी। अपने इन परिकलनों में हमने एथेन-d_0 और एथेन-d_6 के उदाहरण को भी सम्मिलित कर लिया है। यह इसलिए कि ऐसा प्रतीत होता है कि नियोपेण्टेन और एथेन दोनों में ही कुछ एक से ध्रवणता-प्राचल विद्यमान हैं। पहले हम संक्षेप से अपने परिकलन की विधि देंगे।

प्राचल और परिकलन विधियाँ

तीन प्रकार के विस्थापन-निर्देशांकों (displacement coordinates) पर हमने बन्ध-ध्रुवणता-प्रारूप आधारित किया है। इनमें से प्रथम दो तो आन्तरिक हैं—बन्ध-तनन और संयोजकता-कोण 'विकृति';

तीसरा बाह्य है—यह है बन्ध-दिशा के लम्ब दिग् अक्षों के प्रतिबन्ध का घूर्णी विस्थापन (rotational displacement)। प्रत्येक निर्देशांक (i) के साथ ऐसा व्युत्पन्न ध्रुवणाता-टेन्सर सम्बद्ध है, जिसके अवयव उन ध्रुवणाता-प्राचलों के समुच्चयों (sets) को प्रभावित करते हैं जो या तो प्रेक्षित रामन्-तीव्रताओं से निकाले गये हैं, अथवा जो अणु के ध्रुवणाता-टेन्सर के व्युत्पन्न के ऐसे निश्चरों $\bar{\alpha}'_k$ और $\bar{\beta}'_k$ से निकाले गए जिनको k^{th} नार्मल निर्देशांक की अपेक्षा से लिया गया है। हमने अपने प्रयोगों में I और ρ_s मापा है, जिनमें

$$I = I_{\perp} + I_{||} \qquad (1\text{क})$$

$$\rho_s = I_{\perp}/I_{||} \qquad (1\text{ख})$$

$$I_{\perp} = K_{\nu,T}(3\bar{\beta}'^2) \qquad (2\text{क})$$

$$I_{||} = K_{\nu,T}(45\bar{\alpha}_k'^2 + 4\bar{\beta}_k'^2) \qquad (2\text{ख})$$

जिसमें $K_{\nu,T}$ एक ऐसा ज्ञात आनुपाती गुणांक है जो आवृत्ति और ताप पर निर्भर है।

व्युत्पन्न निश्चरों (derived invariants) और ध्रुवणाता प्राचलों P_i के बीच में जो सम्बन्ध है, उसे इस प्रकार लिखा जा सकता है—

$$\bar{\alpha}_k'^2 = \tfrac{1}{2} \sum_{ij} V_{ijk}^{\alpha} P_i^{\alpha} P_j^{\alpha} \qquad (3\text{क})$$

$$\bar{\beta}_k'^2 = \tfrac{1}{2} \sum_{ij} V_{ijk}^{\beta} P_i^{\beta} P_j^{\beta} \qquad (3\text{ख})$$

इनमें जो गुणांक V_{ijk} हैं, वे संरचना-प्राचलों और ऐसे रूपान्तरण-मैट्रिक्सों के अवयवों पर निर्भर हैं जो विस्थापन-निर्देशांक अक्षों को अणुक प्रधान अक्षों से सम्बन्धित करते हैं।

समीकरण 3क और 3ख दोनों का हल साधारणतया एकसाथ निकाला जाता है, और इसलिए सुविधा इस बात में होगी कि दोनों समीकरणों को एक समीकरण के रूप में व्यक्त किया जाय। ऐसा करने के लिए अदिश (scalar) गुणांक S_m का उपयोग करना पड़ेगा, जिसका सम्बन्ध अणु m से होगा—

$$\gamma_{km}^2 = \tfrac{1}{2} S_m \sum_{ij} V_{ijk}^{m} P_i P_j \qquad (4)$$

इसमें γ^2_{km} से अभिप्राय या तो $\bar{\alpha}_k'^2$ से या $\beta_k'^2$ से है। कुछ विशेष अवस्थाओं में, जब कि तीव्रताओं के निरपेक्ष मान न प्राप्त हों, S_m का मान P_i के मान के साथ साथ निकाला जा सकता है। समीकरण 4 का हल निकालने के लिए हमने न्यूनतम वर्ग विधि का उपयोग किया है,

$$\sum_{km} W_{km} (\triangle \gamma_{km}^2)^2$$

योग को अल्पतम करते हुए, जिसमें

$$\triangle \gamma_{km}^2 = (\gamma_{km}^2)\ \text{प्रेक्ष} - (\gamma_{km}^2)\ \text{परिक.} \qquad (5)$$

और जिसमें W_{km} भारक गुणांक (weighting factors) हैं। इस प्रणाली के अन्य विवरणों के लिए निर्देश 4 देखिये।

प्रसामान्य (नॉर्मल) निर्देशांक

यहाँ हमने जिन प्रसामान्य निर्देशांक का उपयोग किया है, उनका परिकलन संयोजकता-बल-क्षेत्र (VFF) के आधार पर किया गया है। यह संयोजकता-बल-क्षेत्र निर्देश 5 में दिए संतृप्त हाइड्रोकार्बन के वस्तुतः एक ही समुच्चय की आवृत्तियों से प्राप्त किया गया। निर्देश 5 के VFF में और जिसका उपयोग यहाँ किया गया है, उसमें प्रधान अन्तर यह है कि जहाँ हमने कुछ अनुदेशों (assignments) को परिशोधित कर दिया है, और जहाँ हमने कुछ नये अनुदेश सम्मिलित भी कर लिए हैं, हमने इसके अतिरिक्त C-H तनन-निर्देशांक और C-C तनन और HCC बंकन निर्देशांकों के बीच में होने वाले प्रतिक्रिया-बल-स्थिरांकों का भी उपयोग किया है। तनन-बंकन प्रतिक्रियाओं का मान परिकलित करने के निमित्त हमने मिल्स (Mills)[6] द्वारा प्रस्तावित संकर-ऑर्बिटल-बल-क्षेत्र (HOFF) का उपयोग किया है।

प्रयोगात्मक

नियोपेण्टेन और ऐथन की रामन् तीव्रतायें द्रव रूप में कमरे के ताप पर पाइरेक्स नलिकाओं में (2mm ID) बन्द करके मापी गयीं। प्रतिदर्श नलिका (Sample tube) स्लिट की लम्बाई के साथ भी समकोण बनाती थी, और आपतित लेज़र रश्मिपुंज के साथ भी, और इस प्रकार इस सम्बन्ध में समकोणीय प्रकीर्णन ज्यामिति का उपयोग किया गया। उत्तेजन 4880Å तरंग दैर्ध्य पर था, और जैरल-ऐश-मॉडेल (Jarrell ash) 25-300 स्पेक्ट्रोमीटर का उपयोग किया गया। यंत्र सम्बन्धी विवेचन के निमित्त संशोधन आवश्यक थे, अतः इनसे प्राप्त उपात्तों (data) में यथोचित संशोधन कर दिए गए। सारणी I में संशोधित प्रेक्षित तीव्रतायें सारांश रूप में दी गयी हैं।

थोड़ी सी शंकोत्पादक बात यह अवश्य है कि प्रतिदर्शों की जो प्रेक्षित तीव्रतायें हैं, वे द्रव अवस्था से सम्बन्ध रखती हैं, न कि गैसीय अवस्था से। साधारणतया यह मान्यता है कि रामन् तीव्रतायें प्रतिदर्श के अवस्था-भेद पर उतना निर्भर नहीं हैं, जितना कि अवरक्त तीव्रतायें। एक माप-समुच्चय में हमने नियोपेण्टेन-d_0 की रामन् तीव्रतायें गैस-अवस्था में लीं (बन्द नली में द्रव के नव-चन्द्रक (meniscus) के ऊपर)। दोनों प्रावस्थाओं की तीव्र रेखाओं की सापेक्ष तीव्रताओं में कोई अधिक अन्तर (30% के भीतर ही) नहीं मिले।

प्राचलों का निर्धारण

अपनी प्रकीर्णन-सक्रियताओं (सारणीI) को निरपेक्ष मानों में परिणत करने के लिए, हमने उनकी नियोपेण्टेन-d_0 की 733 cm^{-1} रेखा की निरपेक्ष तीव्रता से एवं एथेन-d_0 की 995 cm^{-1} रेखा की निरपेक्ष तीव्रता से तुलना की है, जैसा कि योशिनो (Yoshino) और बर्न्सटाइन (Bernstein) ने दिया है [3] और तदनुसार ही इन अणुओं की शेष प्रकीर्णन-सक्रियताओं को अनुपरिणत कर दिया है। नियोपेण्टेन-d_{12} और नियोपेण्टेन-d_0 का ज्ञात सान्द्रणताओं में मिश्रण बनाया, और फिर इसके रामन्-स्पेक्ट्रम लिए, और इस प्रकार नियोपेण्टेन-d_0 की अपेक्षा से नियोपेण्टेन-d_{12} की सक्रियतायें अनुपरिणत कर ली गयीं। अन्त में एथेन-d_6 के लिए परिकलन में एक अनुपरिणन-गुणांक (Scale factor, मापन

गुणांक) का उपयोग किया गया। यह गुणांक इस यौगिक की प्रकीर्णन-सक्रियताओं को इस प्रकार अनुपरिणत कर देता है, कि एथेन-d_0 की अपेक्षा से रामन्-तीव्रता योग नियम (Raman intensity sum rule) परिपोषित हो जाता है। यह ठीक है कि इस अनुपरिणन-गुणांक द्वारा समस्या के समदैशिक और विषम-दैशिक अंगों का भी किञ्चन्मात्र युग्मन हो जाता है, फिर भी यह अच्छा है कि दोनों पर अलग अलग विचार किया जाय।

समदैशिक भाग (Isotropic)—नियोपेण्टेन-d_0 और नियोपेण्टेन-d_{12} के औसत ध्रुवणता व्युत्पन्नों में प्रारम्भिक रुचि तो इस कारण थी कि हमें सरल बन्ध ध्रुवणता मॉडेल (Simple bond polarizability model) की जाँच करना था। इस मॉडेल में केवल दो प्राचलों (parameters) का उपयोग करना होता है $\bar{\alpha}'_{CH}$ और $\bar{\alpha}'_{CC}$। यह पता चला कि यह मॉडेल अपर्याप्त अथवा असन्तोषप्रद है [1, 2, 3] और (यह आवश्यक समझा गया कि इसमें एक तीसरा प्राचल) $\bar{\alpha}'_{HCH}$ भी स्वीकार किया जाय। प्रेक्षित तीव्रताओं के आधार पर इन प्राचलों के जो पहले परिमाप स्वीकार किये गये थे वे ऐसी तीव्रताओं और नॉर्मल निर्देशांकों पर निर्धारित थे, जिनकी यथार्थता उनकी अपेक्षा कहीं कम थी जो अब दिये जा रहे हैं। सारणी II में हमारे नॉर्मल निर्देशांकों और पहले दिये गये निर्देशांकों की तुलना की गयी है। यह ठीक है कि विकर्ण-पद (diagonal terms) बहुत कुछ एक ही हैं, किन्तु शेष विकर्णेतर अवयवों में काफी अन्तर हैं।

एथेन-d_0 और एथेन-d_6 को परिकलन में सम्मिलित कर लिया गया है। इस प्रकार हमें केवल 12 उपात्त प्राप्त होते हैं, जिनमें से 10 योग-नियम-सम्बन्ध के कारण स्वतंत्र हैं। इनसे हमने चार प्राचलों का मान निकाला है—$\bar{\alpha}'_{CH}$ और $\bar{\alpha}'_{HCH}$ और दो $\bar{\alpha}'_{CC}$, एक तो एथेन के लिए और एक नियोपेण्टेन के लिए। इन फलों को सारणी III में संक्षेप से दिया गया है।

$\bar{\alpha}'^2_K$ के प्रेक्षित और परिकल्पित मानों में काफी सन्तोषप्रद समानता है। दो प्रकार के मेथिल-समूहों के बीच में $\bar{\alpha}'_{CH}$ और $\bar{\alpha}'_{HCH}$ के स्थानान्तरण-प्रतिबन्ध (constraint of transferability) का इससे अनुमोदन होना प्रतीत होता है। एथेन (1.31Å²) और नियोपेण्टेन (1.21Å²) दोनों के लिए $\bar{\alpha}'_{CC}$ के मान लगभग एक हैं और दोनों $\bar{\alpha}'_{CH}$ [1·20Å²] के निकट हैं। योशिनो और बर्न्स्टाइन [3] ने जो मान दिए हैं, उनसे ये सब मान काफ़ी ऊँचे हैं; इन लोगों ने एथेन और नियोपेण्टेन के लिए क्रमशः मान ये दिये थे, $\bar{\alpha}'_{CH}=1.08$ और 1.06Å² और $\bar{\alpha}'_{CC}=0{\cdot}92$ और 1·17Å²। यद्यपि $\bar{\alpha}'_{HCH}$ का मान छोटा है, फिर भी यह इतना काफी निश्चित है, जिससे अवगत होता है कि d_0-अणुओं में ν_0 की तीव्रता बहुत कम होनी चाहिए। यह इसलिए कि इस विधा (mode) पर जो $\bar{\alpha}'_{CC}$ की पर्याप्त देन है, वह निराकृत (cancel) हो जाती है। इसका मान –0·04Å³/रैड है, इसकी तुलना साइक्लोहेक्सेन के मेथिलीन-समूह से सम्बद्ध तत्सम्बन्धी प्राचल के मान –0·08Å³/रैड से की जा सकती है [4]।

विषम दैशिक (Anisotropic) **भाग**—हम लोगों ने 24 प्रेक्षित विषम-दैशिक व्युत्पन्नों से 7 प्राचलों के मान निकाले हैं। एथेन और नियोपेण्टेन दोनों में कतिपय प्राचलों, $\bar{\beta}'_{CH}$, $\bar{\beta}'_{CC}$, β'_{CH}, $\bar{\beta}'_{HCC}$ [1–2] और $\bar{\beta}'_{HCC}$ [1–3] के मान बहुत कुछ एक से ही रखने पड़े। केवल $\bar{\beta}'_{CC}$ में हम दोनों अणुओं भिन्न भिन्न स्वतन्त्र मान दे पाये।

समीकरण 4 द्विघातीय है, अतः इसके कई हल संभव थे। समदैशिक भाग के लिए केवल तीन प्राचल हैं और इनमें से $\bar{\alpha}'_{CH}$ और $\bar{\alpha}'_{CC}$ धनात्मक चिन्ह वाले हैं [3,4]। समदैशिक भाग में चिन्ह धन हो या ऋण, यह निर्धारण करना कठिन समस्या है क्योंकि विषम दैशिकों में प्राचलों की संख्या और भी अधिक है और इनको निर्धारित करना सदा आसान नहीं है। चिन्ह कैसा लिया जाय, इसके निर्धारण के लिए कोई सरल भौतिक माडेल मान लेना, और उसके आधार पर इस पक्ष या उस पक्ष में तर्क देना भी आसान नहीं है।

$\bar{\beta}'_{CH}$ का संकेत चिन्ह वही है जो $\bar{\alpha}'_{CC}$ का, अर्थात् धनात्मक। अभिविन्यस्त (oriented) पॉलि-एथिलीन सूत्रों [7] के रामन स्पेक्ट्रम की विवेचना करके यह बात पुष्ट हो चुकी है। हमने साइक्लोहेक्सेन पर जो प्रारम्भ में कार्य किया था, उससे भी हमें पता चला कि $\bar{\beta}_{CH}$ और $\bar{\beta}_{CC}$ का चिन्ह एक ही है। $\bar{\alpha}_{CH}$ और $\bar{\alpha}_{CC}$ के मान लगभग एक से ही हैं, और उन दोनों के चिन्ह भी एक ही हैं, अतः यह भी स्वीकार किया जा सकता है कि $\bar{\beta}'_{CH}$ और $\bar{\beta}'_{CC}$ के चिन्ह भी एक ही होंगे, क्योंकि उनके मान भी बहुत कुछ एक-बराबर हैं। इस मान्यता पर हम कह सकते हैं कि $\bar{\beta}'_{CH}, \bar{\beta}'_{CC}$ और $\bar{\beta}_{CH}$ तीनों धनात्मक चिन्ह के हैं। अब शेष कठिनाई रही $\bar{\beta}'_{CC}$ प्राचल की जिसका न तो चिन्ह मालूम है, और न ठीक-ठीक परिमाण ही।

सारणी IV में विषमदैशिक भाग के दो हल दिए हुए हैं। प्रेक्षित उपात्तों के साथ इन दोनों का अच्छा सामंजस्य हो जाता है। दोनों में मुख्य अन्तर प्राचल $\bar{\beta}'_{CC}$ के मान में है।

दोनों हलों में $\bar{\beta}'_{CH}$ का लगभग एक ही मान है 0·33 और 0·36Å। इससे इस विचार की पुष्टि होती है कि संतृप्त हाइड्रोकार्बनों में $\bar{\beta}'_{CH}$ का मान बहुत कुछ स्थिर है। क्योंकि मेथेन [8] से प्राप्त इसका मान 0·31Å³ था, और साइक्लोहेक्सन [4] से 0·35Å³, $\bar{\beta}'_{CH}$ के लिए हमारा मान 2·6Å² निकला; जो कि मेथेन, एथेन और नियोपेण्टेन के पूर्व निकले मान, 2·1Å², की अपेक्षा अधिक है। दोनों ही हलों से एथेन के लिए $\bar{\beta}'_{CC}$ का मान लगभग एक बराबर ही मिला।

प्राचल $\bar{\beta}_{CC}$ का मान हल I से $-0{\cdot}56$Å³ और हल II से 1·10Å³ मिला। केवल रामन तीव्रताओं के आधार पर एक की अपेक्षा किसी दूसरे को स्वीकार कर लेना तर्कसंगत नहीं है। यह ठीक है कि ऋणात्मक मान ग्रहण करना संभवतः सुखकर न लगे क्योंकि $\bar{\beta}_{CH}$ स्वयं धनात्मक है।

हल I को अस्वीकार कर सकते हैं, एक दूसरे आधार पर, स्वतन्त्रतया निर्णीत राशि Γ की परिभाषा इस प्रकार है—

$$\Gamma \equiv \bar{\beta}_{CC} - 2\bar{\beta}_{CH} \tag{6}$$

विषमदैशिक प्रकाश प्रकीर्णन और अन्य विधियों से Γ के जो मान मिले हैं, वे काफ़ी भिन्न हैं (0·3 से लेकर 1·7Å³ तक) पर धनात्मक चिन्ह का पक्ष $n-C_{36}H_{74}$ के क्रिस्टलों की अपवर्तनांक मापों से [9] स्पष्टतया पुष्ट हो गया है। समीकरण 6 में $\bar{\beta}_{CH}$ की हमारा स्तुनिर्धारित और $\bar{\beta}_{CC}$ के सुसम्बद्ध मान प्रतिस्थापित करने पर हमें यह मिलता है कि Γ(I)$=-1{\cdot}22$ Å³ और Γ(II)$=$ 0·38Å³। केवल इस आधार पर हल II मान्य समझा जा सकता है।

सारणी I की पाद-टिप्पणियां

(a) जब तक और कुछ उल्लेख न किया जाय, विधा K के प्रेक्षित मान को $1/g_k$ से गुणा किया गया है। इसमें g_k अपभ्रष्टता है।

(b) कोष्ठक में दिये गये मान कल्पित मान हैं।

(c) यह वह आवृत्ति है, जिसका उपयोग प्रेक्षित तीव्रता को प्रकीर्णन सक्रियता में परिणत करने में किया गया।

(d) तीन विधाओं का योग, अपभ्रष्टता के लिए असंशोधित।

(e) निर्देश 3 में दिया गया निरपेक्ष मान। नियोपेण्टेन के लिए शेष सब मान उसी के अनुसार अनुपरिणत कर लिए गए हैं।

(f) ज्ञात सान्द्रणता के मिश्रण में नियोपेण्टेन-d_0 की 732 cm^{-1} रेखा की तीव्रता और नियोपेण्टेन d_{12} की 612 cm^{-1} रेखा की तीव्रता के मापित अनुपात से निकाला गया मान।

(g) यद्यपि इस विधा की प्रकीर्णन-सक्रियता अधिक है, इसका विध्रुवण अनुपात बहुत अल्प है, और यथार्थता से इसका निकालना कठिन है। अतः हमने केवल समदैशिक भाग को ही लिया है, और इसे स्वच्छ से $P_\delta = O$ ग्रहण करके सूचित किया है।

(h) निदेश 3 में उल्लेखनीय निरपेक्ष मान। अन्य सब मान इसके अनुसार ही अनुपरिणत किये गये हैं।

(i) एथेन-d_6 की प्रकीर्णन-सक्रियतायें तीव्रता-योग नियम की सन्तुष्टि की दृष्टि से अनुपरिणत की गयी हैं।

सारणी III की पाद टिप्पणियाँ

सारणी IV की पादटिप्पणी a देखिये। u का अर्थ छाता-विधा है।

सारणी IV की पादटिप्पणी

इस विधा के लिए कोई P_s नहीं नापा गया। इसके स्थान में अधिशोधन $(\alpha'^2 + \frac{7}{45} \cdot \beta'^2)$ प्रेक्षित मान में किया गया। यह मान 0·0041 है।

हल I ने 0·0040 दिया जबकि हल II ने 0·0214 दिया।

HCC समूह से सम्बन्ध रखने वाला अक्ष 1 कोण HCC को अर्धित करता है, जबकि अक्ष 2 समूह के तल में विद्यमान है। तब हम यह परिभाषित करेंगे कि—

$$\beta'_{HCC}(1\text{-}2) = \left(\frac{\partial \bar{\beta}}{\partial(<HCC)}\right)_{11} - \left(\frac{\partial \bar{\beta}}{\partial(<HCC)}\right)_{22}$$

$$\bar{\beta}'_{HCC}(1\text{-}3) = \left(\frac{\partial \beta}{\partial(<HCC)}\right)_{11} - \left(\frac{\partial \beta}{\partial(<HCC)}\right)_{33}$$

Raman Memorial Volume
Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14. *No* 3-4. *July-Oct.* 1971, *Pages* 139-155

RAMAN INTENSITIES OF NEOPENTANE-d_0, NEOPENTANE-d_{12}, ETHANE-d_0, AND ETHANE-d_6

By
R. G. SNYDER
Shell Development Company, Emeryville, California 94608 USA
[*Received*, November 10, 1971]

ABSTRACT

The Raman intensities of liquid neopentane-d_0, neopentane-d_{12}, ethane-d_0, and ethane-d_6 have been measured. A modified bond polarizability model has been used to interpret both the isotropic and anisotropic parts.

It was recognized very early that molecules having tetrahedral symmetry present particularly favorable cases for testing force fields and intensity models. In particular the observed Raman intensities of neopentane-d_0 and neopentane-d_{12} have been used to test the predictions of bond polarizability theory by several authors[1,2,3]. These investigations were limited to the totally symmetric vibrations of these molecules. More recently we have developed a rather generalized method for the computation of bond polarizability parameters from Raman intensities[4] and we have again returned to the neopentane problem, partly to refine further the totally symmetric part but more especially to extend the calculation to include the anisotropy, which part has not been previously explored. In this same calculation we have included ethane-d_0 and ethane-d_6, requiring when appropriate that certain of the polarizability parameters be common to both neopentane and ethane. First we shall review briefly the methods of calculation.

Mode and Computational Methods

We have based our bond polarizability model on three types of displacement coordinates. The first two are internal : bond stretching and valence angle deformation; the third is external, being a rotational displacement of a bond about axes

perpendicular to the bond direction. With each coordinate (i) is associated a derived polarizability tensor whose elements may contribute to the set of polarizability parameters which are to be derived from the observed Raman intensities or more specifically from the invariants, $\bar{\alpha}'_k$ and $\bar{\beta}'_k$, of the derivative of the polarizability tensor of the molecule with respect to the k^{th} normal coordinate. In our experiments we have measured I and ρ_s where

$$I = I_{\perp} + I_{||} \tag{1a}$$

$$\rho_s = I_{\perp}/I_{||} \tag{1b}$$

$$I_{\perp} = K_{\nu,T}(3\bar{\beta}^{12}) \tag{2a}$$

$$I_{||} = K_{\nu,T}(45\bar{\alpha}_k^{2\prime} + 4\bar{\beta}_k'^2) \tag{2b}$$

where $K_{\nu,T}$ is a known proportionality factor which depends on frequency and temperature.

The relationship between the derived invariants and the polarizability parameters P_i may be written in the form

$$\bar{\alpha}_k'^2 = \tfrac{1}{2} \sum_{ij} \overset{\alpha}{V}_{ijk} \overset{\alpha}{P}_i \overset{\alpha}{P}_j \tag{3a}$$

$$\bar{\beta}_k'^2 = \tfrac{1}{2} \sum_{ij} \overset{\beta}{V}_{ijk} \overset{\beta}{P}_i \overset{\beta}{P}_j \tag{3b}$$

The coefficients V_{ijk} involve structure parameters and elements of the transformations matrices which relate the displacement coordinates axes to the principal axes of the molecule.

Equations 3a and 3b will ordinarily be solved together so it is convenient to write them as one equation, at the same time introducing a scale factor S_m associated with molecule m

$$\gamma_{km}^2 = \tfrac{1}{2} S_m \sum_{ij} \overset{m}{V}_{ijk} P_i P_j \tag{4}$$

wher $\gamma^2{}_{km}$ represents either $\bar{\alpha}_k'^2$ or $\bar{\beta}_k'^2$. In certain situations where the absolute values of the intensites are not available S_m may be evaluated along with the P_i. We have employed the method of least squares to solve Equation 4, minimizing the sum

$$\sum_{km} W_{km} (\triangle\gamma_{km}^2)^2$$

where

$$\triangle\gamma_{km}^2 = (\gamma_{km}^2)_{\text{obsd}} - (\gamma_{km}^2)_{\text{calcd}} \tag{5}$$

and where W_{km} are weighting factors. Additional details about this approach can be found in Ref. 4.

Normal Coordinates

The normal coordinates used here were calculated using a valence force field (VFF) derived from the frequencies of essentially the same set of saturated hydrocarbon reported in Ref. 5. The principal difference between the VFF of Ref. 5 and the one used here is that in addition to having corrected some assignments and included some new ones, we have introduced interaction force constants between C—H stretching coordinates and C—C stretching and HCC bending coordinates. In order to estimate the value of the stretch-bend interactions we have used the hybrid orbital force field (HOFF) proposed by Mills[6].

Experimental

The Raman intensities of neopentane and ethane were measured as liquids at room temperature in sealed (2 mm *ID*) pyrex tubes. A right angle scattering geometry was used with the sample tube at right angles both to the length of slit and to the incident laser beam. The excitation was at 4880 Å and the spectrometer was a Jarrell-Ash Model 25-300. Appropriate corrections were made to the raw intensity data to correct for instrumental discrimination. The corrected observed intensities are summarized in Table I.

It is of some concern that the observed intensities are for the samples in the liquid state rather than in the gaseous state even though it is generally thought that Raman intensities are less sensitive to the state of the sample than are infrared intensities. In one set of measurements we recorded the Raman intensities of the gaseous phase of neopentane-d_0 (above the meniscus in the sealed tube of the liquid) and found no large differences (within say 30%) between the relative intensities of the stronger lines of the two phases.

Determination of the Parameters

To convert our scattering activities (Table I) to absolute values we have referred them to the absolute intensities of the 733 cm^{-1} line of neopentane-d_0 and the 995 cm^{-1} line of ethane-d_0, reported by Yoshino and Bernstein[3] and have scaled all the remaining scattering activities for these molecules accordingly. The activities for neopentane-d_{12} were scaled relative to those of neopentane-d_0 by measuring the Raman spectra of a mixture of these compounds in known concentration. Finally for ethane-d_6 a scale factor was used in the calculation, which in effect scales the scattering

TABLE I

Observed scattering activities of Neopentane-d_0, Neopentane-d_{12}, ethane-d_0 and ethane d_6

	ν obs. (cm^{-1})	ν calc. (cm^{-1})	Species	Scattering Activity[a] $(45\,\bar{\alpha}_k^2+7\,\bar{\beta}_k^2)$	Depol. Ratio[b] (ρ_s)
Neopentane-d_0	2964[c]	2966 2964 2879	E F_2 F_2	635[d]	(3/4)
	2909	2879	A_1	873	(0)
	1472	1469 1458	F_2 E	47.4	(3/4)
	1400	1378	A_1	0.3	(0)
	1364	1377	F_2	0.5	(3/4)
	1253	1277	F_2	12.0	(3/4)
	1064	1035	E	0.3	(3/4)
	923	897	F_2	6.3	(3/4)
	733	728	A_1	19·0[e]	(0)
	414	401	F_2	0·5	(3/4)
	.336	350	E	1·7	(3/4)
Neopentane-d_{12}	2219[c]	2209 2205 2065	E F_2 F_2	358[d]	(3/) 4
	2100	2066	A_1	363	(0)
	1217	1215	F_2	11·4	(3/4)
	1108	1080	A_1	9·7	(0)
	1072	1056 1056 1052	E F_2 F_2	19·3	(3/4)
	844	812	E	1·6	(3/4)
	765	741	F_2	3·4	(3/4)
	650	648	A_1	13·0[f]	(0)
	346	333	F_2	0·2	(3/4)
	282	292	E	0·9	(3/4)

	ν obs. (cm^{-1})	ν calc. (cm^{-1})	Species	Scattering Activity[a] ($45\,\bar{\alpha}_k^2+\bar{\beta}_{k^2}$)	Depol. Ratio[b] (ρ_s)
Ethane-d_0	2974	2962	E_g	145	(3/4)
	2915	2876	A_{1g}	302[g]	(0)[g]
	1469	1458	E_g	8·9	(3/4)
	1388	1382	A_{1g}	0·2	?
	1190	1191	E_g	0·3	(3/4)
	995	986	A_{1g}	13·4[h]	0·23
Ethane-d_6	2224	2206	E_g	79[i]	(3/4)
	2120	2064	A_{1g}	172[g]	(0)[g]
	1152	1121	E_g	5·6	(0)[g]
	1062	1044	E_g	4·1	(3/4)
	968	947	E_g	0·8	(3/4)
	854	848	A_{1g}	12·0	0·18

(a) Unless otherwise noted the observed value for mode k has been multiplied by $1/g_k$ where g_k is the degeneracy.

(b) Values in parenthesis are assumed values.

(c) Frequency used to convert the observed intensity into a scattering activity.

(d) Sum for three modes, not corrected for degeneracy.

(e) An absolute value reported in Ref. 3. All other values for neopentane have been scaled accordingly.

(f) Value determined from the measured ratio of the intensity of the 732 cm^{-1} line of neopentane-d_0 to that of the 652cm^{-1} line of neopentane-d_{12} in a mixture of known concentration.

(g) Although the scattering activity of this mode is large, its depolarization ratio is very small and difficult to determine accurately. Therefore we have retained only the isotropic part, indicating this by arbitrarily setting $\rho_s=0$.

(h) An absolute value reported in Ref. 3. All other values have been scaled accordingly.

(i) The scattering activities of ethane-d_6 have been scaled to satisfy the intensity sum rule.

activities of this compound so as to satisfy the Raman intensity sum rule relative to ethane-d_0. Although this scale factor has the effect of slightly coupling the isotropic and anisotropic parts of the problem, it is convenient to discuss them separately.

The Isotropic Part. Interest in the mean polarizability derivatives of neopentane-d_0 and neopentane-d_{12} originally centered on testing the validity of the simple bond polarizability model which involves only two parameters $\bar{\alpha}'_{CH}$ and α'_{CC}. This model was shown to be inadequate[1–3] and the necessity for adding a third parameter $\bar{\alpha}'_{HCH}$ was clearly shown. Previous estimates of these parameters from observed intensities are based on intensities and normal coordinates which we believe are less accurate than those presented here. A comparison between our normal coordinates and those previously used is shown in Table II. Although the diagonal terms are nearly the same, there are large differences in the case of nearly all the off diagonal elements.

TABLE II

Comparison of L matrix elements for neopentane-d_0

		ν_1	ν_2	ν_3
Present Work	S_1 (C—H)	1.0097	−0.0846	−0.0464
	S_2 (∠HCH)	−0.0113	1.4231	0.1233
	S_3 (C—C)	0.0007	−0.0133	0.2568
Ref. 1	S_1 (C—H)	1.0095	0.0246	0.0101
	S_2 (∠HCH)	−0.1339	1.413	−0.1148
	S_3 (C—C)	0.0535	0.1394	0.2470
Ref. 2	S_1 (C—H)	1.0096	0.0227	0.0101
	S_2 (∠HCH)	−0.1320	1.412	−0.0530
	S_3 (C—C)	−0.0530	0.1281	0.2528

Ethane-d_0 and ethane-d_6 have been included in the calculation. This results in furnishing us with 12 data only 10 of which, owing to sum rule relations, are independent. From these we have evaluated 4 parameters: $\bar{\alpha}'_{CH}$ and $\bar{\alpha}'_{HCH}$ and two $\bar{\alpha}'_{CC}$, one for ethane and one for neopentane. The results are summarized in Table III.

TABLE III

Observed and calculated $\bar{\alpha}^2{}_k$ for neopentane-d_0, neopentane-d_{12}, ethane-d_0 and ethane-d_6

	ν_k(cm^{-1})	$\bar{\alpha}'_k{}^2$ obs.	$\bar{\alpha}'_k{}^2$ calc.	Mode Descrip.[b]
Neopentane-d_0	2909	19.4	16.9	C—H
	1361	0.01	0.01	U
	733	0.42	0.39	C—C
Neopentane-d_{12}	2100	8.1	8.2	C—D
	1108	0.22	0.16	U, C—C
	650	0.28	0.31	U, C—C
Ethane-d_0	2915	6.7	8.4	C—H
	1388	(0.00)[a]	0.00	U
	995	0.17	0.23	C—C
Ethane-d_6	2120	3.5	3.7	C—D
	1152	0.11	0.15	U, C—C
	844	0.15	0.11	U, C—C

$\alpha'_{CH} = 1.20 \text{Å}^2$

$\bar{\alpha}'_{CC}$ (neopentane) $= 1.21 \text{Å}^2$

$\bar{\alpha}'_{CC}$ (ethane) $= 1.31 \text{Å}^2$

$\bar{\alpha}'_{HCH} = -0.04 \text{Å}^3/\text{rad}$

a See footnote a) of Table IV.

b *U* means umbrella mode.

Agreement between the observed and calculated values of $\bar{\alpha}_k'^2$ is quite satisfactory and tends to justify the constraint of the transferability of $\bar{\alpha}^1{}_{CH}$ and $\bar{\alpha}'_{HCH}$ between the two kinds of methyl groups. The values of $\bar{\alpha}'_{CC}$ are nearly the same for ethane (1.31 Å^2) and neopentane (1.21 Å^2) and both are near to $\bar{\alpha}'_{CH}$ (1.20 Å^2). All these values are significantly higher than those reported by Yoshino and Bernstein[3] who find $\bar{\alpha}'_{CH}=1.08$ and 1.06 Å^2 and $\bar{\alpha}'_{CC}=0{\cdot}92$ and 1.17 Å^2 for ethane and neopentane respectively. Finally although the value of $\bar{\alpha}'_{HCH}$ is small, it must be well defined to assure ν_2 of having a low intensity, in the case of the -d_0 molecules by cancelling the appreciable contribution of $\bar{\alpha}'_{CC}$ to this mode. Its value of -0.04 Å^3/rad may be compared with -0.08 Å^3/rad for the analogous parameter associated with the methylene group in cyclohexane[4].

The Anisotropic Part. We have evaluated 7 parameters from 24 observed anisotropy derivatives (*Table IV*). Again certain parameters, $\bar{\beta}'_{CH}$, $\bar{\beta}_{CC}$ $\bar{\beta}_{CH}$, $\bar{\beta}^1_{HCC}$ (1-2), and $\bar{\beta}_{HCC}$ (1-3), were constrained to have the same values in both ethane and neopentane. Only in the case of $\bar{\beta}'_{CC}$ did we allow for independent values for the two molecules.

TABLE IV

Observed and calculated $\bar{\beta}'^2_k$ for neopentane-d_0, neopentane-d_{12}, ethane-d_0 and ethane-d_6

	ν_k (cm^{-1})	$\bar{\beta}'^2_k$ obs.	$\bar{\beta}'^2_k$ calc I	$\bar{\beta}'^2_k$ calc II
Neopentane-d_0	2964	90.6	90.7	91.5
	1472	6.78	6.71	6.78
	1361	0.07	0.04	0.07
	1253	1.71	1.10	1.19
	1064	0.04	0.10	0.08
	923	0.89	0.94	0.90
	414	0.07	0.08	0.11
	335	0.25	– 0.19	0.09
Neopentane-d_{12}	2119	51.0	51.1	50.2
	1217	1.64	1.84	2.00
	1072	2.76	2.76	2.67
	844	0.23	0.08	0.16
	765	0.49	0.38	0.41
	346	0.04	0.06	0.07
	282	0.13	0.13	0.06
Ethane-d_0	2974	20.7	20.2	20.5
	1469	1.27	1.34	1.28
	1388	($\leqslant$0.03[a]	0.00	0.12
	1190	0.04	0.02	0.06
	995	0.83	0.86	0.86

Ethane-d_6	2224	10.3	10.3	10.3
	1062	0.54	0.64	0.59
	968	0.11	0.03	0.05
	844	0.57	0.41	0·28

	I	II
$\bar{\beta}'_{CH}$	2.60 Å^2	2.65 Å^2
$\bar{\beta}'_{CC}$ (neopentane)	2.58 Å^2	3.65 Å^2
$\bar{\beta}'_{CC}$ (ethane)	2.54 Å^2	2.53 Å^2
$\bar{\beta}'_{CH}$	0.33 Å^3	0.36 Å^3
$\bar{\beta}'_{CC}$	−0.56 Å^3	1.10 Å^3
$\bar{\beta}'_{HCC}$ (1-2)[b]	0.10 Å^3/rad	0.51 Å^3/rad
$\bar{\beta}'_{HCC}$ (1-3)[b]	−0.14 Å^3/rad	−0.08 Å^3/rad

a For this mode no ρ_s was measured. Instead refinement was to the observed value of $(\bar{\alpha}'^2 + \frac{7}{45} \cdot \bar{\beta}'^2)$. This value is 0.0041. Solution I gave 0.0040 while Solution II gave 0.0214.

b Axis 1 associated with the HCC group bisects the HCC angle while axis 2 lies in the plane of the group. Then we define

$$\bar{\beta}'_{HCC}(1\text{-}2) = \left(\frac{\partial\beta}{\partial(\angle \mathrm{HCC})}\right)_{11} - \left(\frac{\partial\bar{\beta}}{\partial(\angle \mathrm{HCC})}\right)_{22}$$

$$\bar{\beta}'_{HCC}(1\text{-}3) = \left(\frac{\partial\bar{\beta}}{\partial(\angle \mathrm{HCC})}\right)_{11} - \left(\frac{\partial\bar{\beta}}{\partial(\angle \mathrm{HCC})}\right)_{33}$$

The quadratic form of equation 4 leads to multiple solutions. For the isotropic part there are only three parameters and of these $\bar{\alpha}'_{CH}$ and $\bar{\alpha}'_{CD}$ have been shown to have positive signs[3,4]. The sign problem is more complex for the anisotropic part because in this case there are more parameters and these are not always well determined. Furthermore it is more difficult to find simple physical models upon which to base arguments for or arguments for or against a particular choice of sign.

The sign of $\bar{\beta}'_{CH}$ has been found to be the same as that of $\bar{\alpha}'_{CC}$, i.e. positive. This was established from an interpretation of the Raman spectrum of oriented polyethylene fibers[7]. From our earlier work on cyclohexane, we also found that

β_{CH} and $\bar{\beta}'_{CC}$ have the same sign. Finally since $\bar{\alpha}'_{CH}$ and $\bar{\alpha}'_{CC}$ have very similar values and are known to have the same sign, it seems very likely that $\bar{\beta}'_{CH}$ and $\bar{\beta}'_{CC}$ also have the same sign since their values are quite similar. Then this gives $\bar{\beta}'_{CH}$, $\bar{\beta}'_{CC}$, and $\bar{\beta}'_{CH}$ positive sign. The principal remaining difficulty concerns $\bar{\beta}'_{CC}$, a parameter neither of whose sign nor magnitude is at all well determined.

Two solutions for the anisotropic part are given in *Table IV*. Each gives nearly the same over all goodness of fit to the observed data. The main difference between them lies in the value of the parameter $\bar{\beta}'_{CC}$.

In both solutions $\bar{\beta}_{CH}$ has nearly the same value 0.33 and 0.36 Å³. This adds further support to the idea that the value of $\bar{\beta}_{CH}$ is nearly constant for saturated hydrocarbons since its value derived from methane[8] was found to be 013· Å³ and from cyclohexane[4] 0.35 Å³. Our value of 2.6 Å² for $\bar{\beta}^1_{CH}$ is somewhat larger than the 2.1 Å² reported earlier for methane, ethane, and neopentane[8]. For either solution $\bar{\beta}'_{CC}$ of ethane has nearly the same value.

The parameter $\bar{\beta}_{CC}$ assumes a value of -0.56 Å³ for Solution I and 1.10 Å³ for Solution II. On the basis of Raman intensities alone there is little reason for accepting one value over the other. Of course one may feel uncomfortable with a negative value especially in view of the fact that $\bar{\beta}_{CH}$ itself is positive.

It is possible to reject Solution I on the basis of the independently determined quantity Γ defined as

$$\Gamma = \bar{\beta}_{CC} - 2\bar{\beta}_{CH} \tag{6}$$

The value of Γ as determined from anisotropic light scattering and other methods vary widely (0.3 to 1.7 Å³) but nevertheless the sign of Γ has been established to be positive from refractive index measurements on crystals of n-$C_{36}H_{74}$ [9]. Substituting into equation 6 our well determined value for β_{CH} and our disparate values of $\bar{\beta}_{CC}$ we find $\Gamma(I) = -1.22$ Å³ and $(\Gamma II) = 0.38$ Å³. On this basis only Solution II is acceptable.

REFERENCES

1. D. A. Long, A H. S. Matterson, and L. A. Woodward, *Proc. Roy. Soc.* **224A,** 33 (1954).

2. K. A. Taylor and L. A. Woodward, *Proc. Roy. Soc.* **264A,** 558 (1961).

3. T. Yoshino and H. J. Bernstein, *Spectrochim. Acta* **14,** 127 (1959).

4. R. G. Snyder, *J. Mol. Spectrosc.* **36,** 204 (1970).

5. R. G. Snyder and J. H. Schachtschneider, *Spectrochim. Acta* **21,** 169 (1965).

6. I. M. Mills, *Spectrochim. Acta* **19,** 1585 (1963).

7. R. G. Snyder, *J. Mol. Spectrosc.* **36,** 222 (1970).

8. T. Yoshino and H. J. Bernstein, *J. Mol. Spectrosc.* **2,** 241 (1958).

9. C. W. Bunn and R. de P. Daubeny, *Trans. Faraday Soc.* **50,** 1173 (1954).

Raman Memorial Volume
Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14. *No* 3-4. *July-Oct.* 1971, *Pages* 157-179

धातुओं में पृष्ठ-फोनॉनों द्वारा प्रकाश-प्रकीर्णन का सिद्धान्त

ऐरिसाटो कावाबाता

इन्स्टीट्यूट फॉर सॉलिड स्टेट फ़िज़िक्स, टोकियो विश्वविद्यालय

रोप्पोङ्गी, मिनातो-कु, टोकियो, जापान

[प्राप्त-मई 25, 1971]

सारांश

पृष्ठ-मोडों का ध्यान रखते हुए ध्वनिक फोनॉनों द्वारा हुए प्रकाश-प्रकीर्णन की दक्षता की शुद्ध-गणना करने का प्रयास किया गया है। यह प्रदर्शित किया गया है कि रैले (Rayleigh) मोड (जो प्रकाश पृष्ठ-तरंग है) प्राचलिकों के वास्तविक मानों से सम्बन्ध रखने वाली तीव्रता के 60% की व्याख्या करता है, साधारण कमरे के तापमान पर समाकलित दक्षता 10^{-12} की कोटि की है।

§1. भूमिका

पिछले कुछ वर्षों में प्रकाश-प्रकीर्णन के सम्बन्ध में सैद्धान्तिक और प्रायोगिक दोनों क्षेत्रों में काफ़ी प्रगति हुई है। हमारी रुचि ठोसपिण्डों की पृष्ठ-भौतिकी के क्षेत्र में भी काफी बढ़ी है। ऐसा विश्वास है कि प्रकाश-प्रकीर्णन के आधार पर हम धातुओं की पृष्ठ-घटनाओं की अच्छी व्याख्या करने में समर्थ हो सकेंगे, क्योंकि जब हम इसका प्रयोग करते हैं, तो पृष्ठ के निकट की मौलिक उत्तेजनाओं के विषय की हमें सम्यक सूचनायें प्राप्त होती हैं।

इस निबन्ध का उद्देश्य धातुओं में ध्वनिक फोनॉनों (Phonons) द्वारा जो प्रकाश-प्रकीर्णन होता है, उसका ठीक से लिए गए पृष्ठ-मोडों (surface modes) के आधार पर अध्ययन करना है। अभी थोड़े दिन हुए, एच० इज़ावा [1] ने पृष्ठ-तरंग "सरफॉन्" (Surfon) के क्वाण्टम सिद्धान्त की विवेचना की थी। उसने अर्ध-समष्टि (half space) में स्थित प्रत्यास्थ तरंगों (elastic waves) के आइगन मोडों (eigen modes) के लम्ब-कोणिक पूर्ण समुच्चय की कल्पना की और इस समुच्चय के पदों में फोनॉन-क्षेत्र का प्रसरण दिया। उसके कार्य ने समीक्षा §2 में दी जायगी और उसके फलों से जो प्रकीर्ण-दक्षता निकलेगी वह §3 में दी जायगी। जहाँ तक कि प्रकीर्णन-प्रक्रिया का सम्बन्ध है, हम केवल उस परावैद्युतांक (dielectric constant) परिवर्तन को ध्यान में रखेंगे, जो फोनॉनों द्वारा प्रेरित इलेक्ट्रॉनीय घनत्व परिवर्तन द्वारा हुआ है। §4 में हम उस प्रकीर्णन-दक्षता की गणना करेंगे जो पूर्ण-समष्ठि (fullspace) में सरफॉनों को फोनॉन द्वारा प्रतिस्थापित करने पर होती है। ऐसा करने पर हम शुद्ध-फलों

के साथ तुलना करने में समर्थ हो सकेंगे । तब यह स्पष्ट हो जायगा, कि जो शुद्ध फल हैं, वे पृष्ठ-मोडों की विद्यमानता पर अच्छा प्रकाश डलते हैं ।

हम इस निबन्ध में इकाइयों की उस प्रणाली का उपयोग करेंगे जिसमें प्लांक नियतांक और बोल्ट्-मान-नियतांक k_b एक है ।

§.2 पृष्ठ तरंग 'सरफॉन' का क्वाण्टम सिद्धान्त

हम यह मान कर चलेंगे की धातु समदैशिक प्रत्यास्थ सान्तत्यक (isotropic elastic continum) है । अब हम उस अवस्था पर विचार करेंगे जब कि यह अर्ध समष्टि $z \leqslant 0$ में व्याप्त होता है, और इसका प्रतिबल-मुक्त पृष्ठ $z=0$ है । तब, जैसा कि पूर्ण-समष्टि में भी होता है, हम विस्थापन $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ का प्रसार विन्दु r और समय t पर आइगन-मोडों के पदों में इस प्रकार कर सकते हैं :

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)=\sum_{\mathcal{J}} \sqrt{\frac{1}{2\rho w_{\mathcal{J}}}}\left[a_{\mathcal{J}} u^{(\mathcal{J})}(\mathbf{r}) e^{-iw_{\mathcal{J}}t}+a_{\mathcal{J}}^{\dagger} \mathbf{u}^{(\mathcal{J})}(\mathbf{r})^{*} e^{iw_{\mathcal{J}}t}\right], \qquad (2{\cdot}1)$$

इस समीकरण में ρ=धातु का द्रव्य-मानी घनत्व, $\mathcal{J}$=क्वाण्टम संस्थाओं का समुच्चय, और $a_{\mathcal{J}}$ और $w_{\mathcal{J}}=\mathcal{J}$ मोड के विलोपन संकारक और आइगन-आवृत्ति हैं । $\mathcal{J}$ में तीन क्वाण्टम-संख्यायें हैं

$$\mathcal{J}=(\chi, c, m)$$

इसमें χ तरंग सदिश है, $x-y$ तल में, c की परिभाषा इस प्रकार है कि

$$w_{\mathcal{J}}=\chi c$$

एवं m उन पांच मोडों को इंगित करता है, जिनका उल्लेख आगे अभी किया जायगा ।

(i) **रैले-मोड** (Rayleigh-mode), $(\mathrm{m}=\mathrm{R})$

पृष्ठ-मोड़ों में रैले-मोड का एक मुख्य स्थान है । जैसे जैसे हम पृष्ठ से $|z|$ दूरी पर आगे बढ़ते हैं, इसका आयाम (amplitude) कम होता जाता है । ऐसी अवस्था में c का केवल एक मान होता है और

$$w_{\mathcal{J}}=c_R \chi.$$

इसमें निम्न समीकरण का साधन या हल (solution) c_R देता है—

$$4\sqrt{\{1-(c_R/c_t)^2\}}\sqrt{\{1-(c_R/c_l)^2\}}=\{2-(c_R/c_t)^2\}^2 \qquad (2{\cdot}2)$$

इस (2.2) में c_t और c_l धातु-पिण्ड में क्रमशः अनुप्रस्थ और अनुदैर्ध्य-वेग हैं । यह सब जानते हैं कि इस समीकरण का केवल एक ही घनात्मक मूल है, जो c_t से थोड़ा ही कम है ।

संख्यात्मक परिकलन से स्पष्ट है कि c_t/c_l समस्त संभवनीय मानों

$$0{\cdot}874<c_R/c_t<0{\cdot}955 \qquad (2{\cdot}3)$$

सम्भवनीय मान

$$1/\sqrt{2}>c_t/c_l>0. \qquad (2{\cdot}4)$$

हम यह मान सकते हैं कि $(\chi=\chi, O)$; ऐसा करने से समीकरण की व्यापकता में कोई अन्तर नहीं पड़ेगा, और तब (2.1) में निर्दिष्ट $\mathbf{u}^{(\mathcal{J})}(\mathbf{r})$ के लिए निम्न समीकरण होगा—

$$\mathbf{u}^{(\mathcal{J})}(\mathbf{r})=\frac{1}{2\pi}e^{i\chi\cdot}\ \mathbf{r}\mathbf{u}^{(R\cdot z)} \tag{2·5}$$

$$\left\{\begin{aligned} u_x^{(R)}(z)&=i\sqrt{\frac{\chi}{K}}\left\{e\chi^{\gamma z}-\frac{2\gamma\eta}{1+\eta^2}e\chi\eta^{z}\right\},\\ u_y^{(R)}(z)&=0,\\ u_z^{(R)}(z)&=\sqrt{\frac{\chi}{K}}\left\{\gamma e\chi\gamma z-\frac{2\gamma}{1+\eta^2}e\chi\eta^2\right\}, \end{aligned}\right. \tag{2·6}$$

इनमें

$$\begin{aligned}\gamma&=\sqrt{\{1-(c_R/c_l)^2\}},\\ \eta&=\sqrt{\{1-(c_R/c_t)^2\}},\end{aligned} \tag{2·7}$$

और

$$K=(\gamma-\eta)(\gamma-\eta+2\gamma\eta^2)/(2\gamma\eta^2). \tag{2·8}$$

(ii) पूर्ण परावर्तन सहित मोड़ $(m=O)$

यह मोड़ अनुदैर्घ्य (longitudinal) और अनुप्रस्थ (transverse) तरंगों का मिश्रण है। इन दोनों का अनुदैर्घ्य अंग तो पृष्ट पर सीमित या स्थानीकृत रहता है, जैसा कि रैले मोड में। क्वाण्टम संख्या c के संतत मान (continuous values)

$$c_t<c<c_l, \tag{2·9}$$

हैं, अतः

$$c_t x<w_{\mathcal{J}}<c_l x, \tag{2·10}$$

$j=((x,o),(c,o)$ के लिये (2.1) $\mathbf{u}^{(\mathcal{J})}(\mathbf{r})$ के मान निम्न होंगे

$$\mathbf{u}^{(\mathcal{J})}(\mathbf{r})=\frac{1}{2\pi}e^{ix}\ .\ r\mathbf{u}^{(0)}(z) \tag{2·11}$$

$$\left\{\begin{aligned} u_x^{(0)}(z)&=i\sqrt{\frac{\chi}{2\pi c\beta}}\{Ce\chi^{\gamma z}+\beta(e^{i\chi\beta z}+Ae^{-i\chi\beta z})\}\\ u_y^{(0)}(z)&=0,\\ u_z^{(0)}(z)&=\sqrt{\frac{\chi}{2\pi c\beta}}\{\gamma Ce\chi^{\gamma z}-i(e^{i\chi\beta z}-Ae^{-i\chi\beta z})\} \end{aligned}\right. \tag{2·12}$$

जिनमें

$$\begin{aligned}\gamma&=\sqrt{\{1-(c/c_l)^2\}}\\ \beta&=\sqrt{\{(c/c_t)^2-1\}}\\ A&=\frac{(\beta^2-1)^2-4i\gamma\beta}{(\beta^2-1)^2+4i\gamma\beta}\end{aligned} \tag{2·13}$$

$$C=\frac{4\beta(\beta^2-1)}{(\beta^2-1)^2+4i\gamma\beta} \quad (2\cdot14)$$

(iii) **मिश्रित** P—SV **मोड** ($m=\pm$)

P मोड (दाब तरंग=अनुदैर्ध्य तरंग) एवं SV मोड (उदग्रध्रुवण, vertical polarization), के साथ अपरूपणी तरंग) अर्ध समष्टि में स्थित पृष्ठ के द्वारा अन्तःक्रिया करेगा और फिर इन मोडों के यथोचित एकघात संचय (linear combination) से दो स्वतन्त्र आइगन मोड $m=\pm$ उत्पन्न होंगे। इसी अवस्था में C के निम्न मान होंगे—

$$c_l<c<\infty, \quad (2\cdot15)$$

अतः

$$cl\varkappa<w_{\mathcal{J}}<\infty, \quad (2\cdot16)$$

$$\mathbf{u}^{(\mathcal{J})}(\mathbf{r})=\frac{1}{2\pi}\, e^{i\mathbf{x}.\mathbf{r}}\mu^{(\pm)}(z) \quad (2\cdot17)$$

$$u_x^{(\pm)}(z)=\sqrt{\frac{\varkappa}{4\pi c}}\left\{\mp\frac{1}{\sqrt{a}}\left(e^{i\varkappa az}-\zeta_\pm e^{-i\varkappa az}\right)+i\sqrt{\beta}\left(e^{i\varkappa\beta z}+\zeta_\pm e^{-i\varkappa\beta z}\right)\right\}$$

$$u_y^{(\pm)}(z)=0 \quad (2\cdot18)$$

$$u_z^{(\pm)}(z)=-\sqrt{\frac{\varkappa}{4\pi c}}\left\{\pm\sqrt{a}\left(e^{i\varkappa az}+\zeta_\pm e^{-i\varkappa az}\right)+\frac{i}{\sqrt{\beta}}\left(e^{i\varkappa\beta z}-\zeta_\pm e^{-i\varkappa\beta z}\right)\right\}$$

जिनमें

$$a=\sqrt{\{(c/c_l)^2-1\}}$$

$$\beta=\sqrt{\{(c/c_t)^2-1\}}, \quad (2\cdot19)$$

और

$$\zeta_\pm=\frac{(\beta^2-1)^2-4a\beta\pm4i\sqrt{a\beta}(\beta^2-1)}{(\beta^2-1)^2+4a\beta} \quad (2\cdot20)$$

(iv) SH **मोड** ($m=H$)

यह शुद्धतः ऐसा अनुप्रस्थ-मोड है जिसमें ध्रुवण पृष्ठ के समान्तर होता है। इसमें घनत्व में कोई परिवर्तन नहीं होता। अतः यह मोड प्रकीर्णन पर कुछ भी प्रभाव नहीं डालता। ऐसी अवस्था में केवल इतना ही कहना पर्याप्त है कि—

$$c_t<c<\infty.$$

इज़ावा ने यह दिखाया है कि ऊपर जो पांच मोड दिए गए हैं, वे एक लाम्बकोणिक और पूर्ण समुच्चय बनाते हैं। (2·1) में दिए गए $\mathcal{J}$ के सभी मानों वाले संकलनों की परिभाषा नॉर्मलीकरण $a_{\mathcal{J}}$ पर निर्भर करती है। इसके लिए हम यह स्वीकार करते हैं कि

$$[a_{\mathcal{J}},a_{\mathcal{J}'}^{\dagger}]=\delta_{mm'}\delta(\varkappa-\varkappa')\delta(c-c'), \quad (2\cdot21)$$

जिसमें

$$\mathcal{J}=(\varkappa,c,m),\ \mathcal{J}'=(\varkappa',c',m') \quad (2\cdot22)$$

और $\delta(c\text{-}c')$ को उस समय एक से विस्थापित करना चाहिए, जब $m=m'=R$. इस स्थिति के लिए इज़ावा ने यह बताया है कि यदि हम संकल्य (summand) को $F(\mathcal{J})$ लिखें, तो संकलन की परिभाषा निम्न होगी—

$$\sum_{\mathcal{J}} F(X, c, m)=\int dX\{\sum_{m\neq R} \int_{Im} dc\, F(X, c, m)+F(X, c_R, R)\}, \qquad (2\cdot23)$$

जिसमें Im से अभिप्राय यह है कि प्रत्येक m के लिए समाकलन C के सभी संभवनीय मानों के लिए करना चाहिए, [(ii)—(iv) में प्रदर्शित]

§3. **प्रकीर्णन दक्षता** (Scattering efficieney)

मिल्स, मरदुदीन और बुर्स्टाइन [4] ने रामन् प्रभाव की सैद्धान्तिक विवेचना प्रस्तुत की। प्रति इकाई ठोस-कोण और प्रति इकाई आवृत्ति के लिये प्रकीर्णन दक्षता के लिए निम्न समीकरण हैं—

$$\frac{1}{\Phi_0}\frac{d^2\Phi}{d\omega do}=\frac{2Sk_0k^3\cos^2\theta}{\pi\cos\theta_0}\int_{-\infty}^{\infty} dt\exp[it(\omega-\omega_0)]$$
$$\{\mathbf{e}\,.\,D(\mathbf{k}_{''}, w)\,.\,\alpha(\mathbf{k}_{''}-\mathbf{k}_{0''}, \gamma s+\gamma_0\,.\,\Gamma.\,\mathbf{e}_0\}^*$$
$$\{\mathbf{e}\,.\,D(\mathbf{k}_{''}, \omega)\alpha(\mathbf{k}_{''}-\mathbf{k}_{0''}, \gamma_s+\gamma_0; t)\,.\,\Gamma.\,\mathbf{e}_0)\}, \qquad (3\cdot1)$$

यहाँ धातु के पृष्ठ का क्षेत्रफल S है, $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}_0$ क्रमशः प्रकीर्णित और आपतित प्रकाशों के तरंग-सदिश हैं। $\mathbf{k}''$, $\mathbf{k}_0''$ उनके x-y घटक हैं और ω, ω_0 एवं e, e_0 उनकी आवृत्तियाँ और ध्रुवण-सदिश हैं। z- अक्ष और $\mathbf{k}$ के बीच का कोण θ है, और यह आपतित किरण के लिए θ_0 है। धातु के भीतर आपतित किरण के आयाम और धातु के बाहर वाले आयाम की निष्पत्ति अन्तरण-फलन (टेन्सर) है, और इसके लिए निम्न समीकरण हैं—

$$\Gamma_{\alpha\alpha'}=\delta_{\alpha\alpha'}\Gamma_\alpha$$
$$\Gamma_\alpha=(2/\sqrt{\epsilon})\cos\theta_0,\ \alpha=x, y$$
$$\Gamma_z=2/\epsilon \qquad (3\cdot3)$$

इनमें आपतित प्रकाश की आवृत्ति के लिए धातु का परावैद्युतांक ϵ है, और हमने यह कल्पना की कि $|\epsilon|\gg 1$ (इसके बाद आसानी के लिए, हम इसी अवस्था के लिए विचार करेंगे)। ग्रीन फलन $D(\mathbf{k}'',\omega)$, द्विक रूप में निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जाता है :—

$$D(\mathbf{k}_{''}, \omega)=(\omega/c\gamma s)[-(1-\mathbf{zz})+\mathbf{k}_{''}\mathbf{z}/k_z] \qquad (3\cdot4)$$

इसमें z-के अक्ष समान्तर इकाई सदिश z है और

$$\gamma s=[-\epsilon k^2+k_{''}^2]^{1/2},\ {}_{Rc}\gamma_s>0. \qquad (3\cdot5)$$

(3·1) में जो γ_0 हैं, उसकी भी परिभाषा इसी प्रकार की जा सकती है :-

$$\gamma_0=[-\epsilon k^2{}_0+k^2{}_0''],\ {}_{Re}\gamma_0>0 \qquad (3\cdot6)$$

(3·1) में जो कोणीय कोष्ठक है, उससे अभिप्राय उष्मीय औसत (माध्य) से है और $\alpha(\mathbf{k}''-\mathbf{k}_0'', \gamma_0+\gamma_s; t)$ की परिभाषा निम्न है—

$$\alpha(\mathbf{x}, \gamma; t) = \frac{1}{S}\int d\mathbf{r}\; e^{-i\chi\cdot\mathbf{r}+\gamma z}\alpha(\mathbf{r}, t), \tag{3·7}$$

इसमें धातु की ध्रुवणता (polarizability) का दिक् और कालपर निर्भर अंश $\alpha(r, t)$ है। जैसा कि §1 में कहा गया था, हम केवल $\alpha(\mathbf{r}, t)$ के उस अंश पर विचार करते हैं, जो इलेक्ट्रॉनीय संख्या घनत्व $\delta_n (r, t)$ के उच्चावचन के कारण प्राप्त होता है। यही नहीं, हम यह भी कल्पना करते हैं कि इलेक्ट्रॉनीय घनत्व के समानुपाती ध्रुवणता है। अत:

$$\alpha(\mathbf{r}, t) = \alpha_0 \delta n(\mathbf{r}, t)/n_0, \tag{3·8}$$

यहाँ ध्रुवणता का औसत मान और इलेक्ट्रॉनीय घनत्व α_o और n_o हैं। अब क्योंकि हम $\delta_n(\mathbf{r}, t)$ के उस अंश पर विचार करते हैं, जिसका सम्बन्ध लंबे तरंग-दैर्ध्य वाले ध्वनिक फोनॉनों से है, आवेश-उदासीनता के कारण आयनी-घनत्व के समानुपाती इलेक्ट्रॉनीय घनत्व होगा। अत: (3·4) में δ_n और n_o को आयनों से सम्बन्धित माना जा सकता है, और δ_n का (2·1) में $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ से जो सम्बन्ध है, उसे निम्न प्रकार व्यक्त किया जा सकता है—

$$\delta n(\mathbf{r}, t) = n_0 \int d\mathbf{r}'\; \theta(-z')\delta(\mathbf{u}(\mathbf{r}', t) + \mathbf{r}' - \mathbf{r}) - n_0\theta(-z), \tag{3·9}$$

इसमें θ पग-फलन (step function) है—

$$\theta(-z) = 1 \text{ for } z<0 \text{ के लिए} \tag{3·10}$$

$$\theta(-z) = 0 \text{ for } z>0 \text{ के लिए}$$

अत: अब (3·7) और (3·8) से,

$$\alpha(\mathbf{x}, \gamma; t) = \frac{\alpha_0}{S}\int d\mathbf{r}\theta(-z)[\exp\{-i\chi\;.\;\mathbf{r} + \mathbf{u}(\mathbf{r}, t\}]$$

$$+\gamma(z + u_z(\mathbf{r}, t))\} - \exp\{-i\chi\;.\;\mathbf{r} + \gamma z\}], \tag{3·11}$$

अब $u(r, t)$ में समाकल्य को प्रसारित करने पर,

$$\alpha(\mathbf{x}, \gamma; t) = \frac{\alpha_0}{S}\int d\mathbf{r}\theta(-z)e^{-i\chi\;.\;\mathbf{r}+\gamma z}\{-i\chi\;.\;\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) + \gamma u_z(\mathbf{r}, t)\}. \tag{3·12}$$

समान्यतया α_o टेन्सर है, किन्तु हमने यहाँ यह कल्पना की है कि यह तन्त्र समदैशिक (isotropic) है और α_o अदिश (scalar) है। अत: अब (3·1) का निम्न रूप हो जाता है—

$$\frac{1}{\Phi_0}\frac{d^2\Phi}{d\omega do} = \frac{2Sk_0k^3\cos^2\theta}{\pi\cos\theta_0}|\mathbf{e}\;.\;D\;.\;\Gamma\;.\;\mathbf{e}_0|^2 \times B(\omega - \omega_0; \mathbf{k}_{''} - \mathbf{k}_{0''}, \gamma_0 + \gamma_s), \tag{3·13}$$

इसमें

$$B(\Omega; \mathbf{x}, \gamma_0 + \gamma_s) = \int_{-\infty}^{\infty} dt\; e^{it\Omega}(\alpha^*(\mathbf{x}, \gamma_0 + \gamma_s; 0)\alpha(\mathbf{x}, \gamma_0 + \gamma_s; t),$$

$$\mathbf{x} = \mathbf{k}_{''} - \mathbf{k}_{0''},\; \Omega = w - w_0;. \tag{3·14}$$

जब हम उस अवस्था के लिए विचार करते हैं, जब $|\epsilon| \gg 1\;\gamma$; तो (3·5) और (3·6) से निकलता है कि—

$$|\gamma_s + \gamma_0| \gg x$$

अतः (3·12) में धनुकोष्ठक में पहले हम नगण्य मान सकते हैं।

अतः (2·1), (3·12) और (3·14) से हमें निम्न मिलेगा—

$$B(\Omega;\ \chi,\ \gamma_0+\gamma_s)=\frac{\pi a_0^2}{S\rho}\sum_{m,c}\frac{1}{c\chi}\left[f_B(c\chi)\delta(\Omega-c\chi)+(f_B(c\chi)+1)\delta(\Omega+c\chi)\right]$$

$$|\gamma_0+\gamma_s|^2|u_z^{(\chi,\ m,\ c)}(\gamma_0+\gamma_s)|^2, \qquad (3\cdot15)$$

इसमें f_B बोस बंटन-फलन (Bose distribution function) है, और

$$u_z^{(J)}(\gamma_0+\gamma_s)=\int_{-\infty}^{0}dz\ e^{z(\gamma_0+\gamma_s)}u_z^{(m)}(z), \qquad (3\cdot16)$$

इसमें $u_z^m(z)$ को (2.6),(2.12) और (2.18) के आधार पर निकाला जा सकता है। इसमें m और c पर किए गए संकलन को उसी प्रकार का समझना चाहिये जैसा कि (2.23) में धनुकोष्ठक में, और उसकी व्युत्पत्ति करने में हम निम्न सम्बन्ध का प्रयोग कर सकते हैं—

$$(a_J^{\dagger}\ a_{J'})=f_B(c\chi)\delta(\chi-\chi')\delta_{mm'}\delta(c-c') \qquad (3\cdot17)$$

$(\delta(c-c')=1\ (m=m'=R$ के लिए)

और

$$\delta(\chi-\chi')=\frac{S}{(2\pi)^2}\quad (\chi=\chi' \text{ के लिए}) \qquad (3\cdot18)$$

जैसा कि आगे दिखाया जायगा, $C\chi$ का प्रतिनिधि-मान $0.1°K$ की कोटि का है, और अतः हम उस अवस्था पर विचार करेंगे, जब C_κ की अपेक्षा ताप T बहुत बड़ा है। सुबिधा के लिये (3.15) को हम निम्न रूप में लिखेंगे—

$$B=\frac{\pi|a_0|^2T}{S\rho c_t^2\chi}I(\Omega), \qquad (3\cdot19)$$

$$I(\Omega)=\frac{1}{\chi}\sum_{m,c}\left(\frac{c_t}{c}\right)^2[\delta(\Omega-c\chi)+\delta(\Omega+c\chi)]\times|\gamma_0+\gamma_s|^2|u_z^{(\chi,m,c)}(\gamma_0+\gamma_s)|^2, \qquad (3\cdot20)$$

और (2·6), (2·12), और (2·18) के आधार पर I की गणना असानी से हो सकती है। यह स्पष्ट है कि $(\Omega)<C_tK$, $C_tK<(\Omega)<C_lK$, $C_lK<(\Omega)$ के क्षेत्रों में केवल $m=R, m=O, m=\pm$ मोडों का क्रमशः I पर प्रभाव पड़ता हैं। और तब—

(i) $|\Omega|<c_t x$

$$I=\left(\frac{c_t}{c_R}\right)^2\frac{\gamma^2}{K}\left(\frac{1-\eta^2}{1+\eta^2}\right)^2\{\delta(\Omega+c_R\chi)+\delta(\Omega-c_R x)\} \qquad (3\cdot21)$$

---

*जब $u_x \gg u_z$, जब पहला पद नगण्य नहीं माना जा सकता। इस बात की विवेचना आगे § 5 में की जायगी।

इनमें γ, n, K को (2·7) और (2·8) से प्राप्त किया जा सकता है।

(ii) $c_t x < |\Omega| c_l x$

$$I = \frac{8}{\pi c_t x} \frac{\gamma^2 \beta |\Omega|/c_t x}{(\beta^2-1)^4 + 16\gamma^2\beta^2}, \tag{3·22}$$

$$\gamma = \sqrt{\{1-(\Omega/c_l x)\}^2},$$
$$\beta = \sqrt{\{(\Omega/c_t x)^2 - 1\}}, \tag{3·23}$$

(iii) $c_l X < |\Omega|$

$$I = \frac{1}{\pi c_t x} \frac{2a}{(|\Omega|/c_t x)\{(\beta^2-1)^2 + 4a\beta\}}, \tag{3·24}$$

$$a = \sqrt{\{(\Omega/c_l x)^2 - 1\}},$$
$$\beta = \sqrt{\{(\Omega/ctx)^2 - 1\}}, \tag{325}$$

इसमें हमने इसका उपयोग किया कि $|\gamma_s + \gamma_o| \gg X$ और $a, \beta, \gamma, n \leqslant 1$ (यदि $(\Omega) \gg c_l X$, तो a बड़ा हो जायगा और हम इस अवस्था पर विचार नहीं करेंगे, क्योंकि जैसे जैसे (Ω) बढ़ता है, I तेजी में घटने लगता है। I (Ω) का Ω पर निर्भर रहना चित्र में प्रदर्शित किया गया है, जहाँ कि हमने c_t/c_l को $\frac{1}{2}$ माना है। (2.2) को संख्यात्मकतः हल करने पर इस मान के लिये हमें निम्न मिलता है—

$$c_R = 0·933 c_t. \tag{326}$$

$\omega = \omega_0 \pm c_R X$ पर जो तीक्ष्ण रेखा है वह रैले-मोड से प्राप्त प्रकीर्णन के कारण है और $m=0$ मोड द्वारा जो प्रकीर्णन है वह $c_t X < |\omega - \omega_0| < c_l X$ क्षेत्र में संतत स्पेक्ट्रम (continuous spectrum) देता है। यह भी उल्लेखनीय है कि $c_l X < |\omega - \omega_0|$ क्षेत्र में अर्थात् $m = \pm$ मोड वाला प्रकीर्णन, अन्य दो मोडों वालों की अपेक्षा दक्षता बहुत कम है।

समाकलित तीव्रता के लिए हमें केवल प्रति-स्टोक्स रेखाओं का ही ध्यान रखना होगा, क्योंकि स्टोक्स-रेखाओं के लिए तीव्रता एक-सी ही है। Ω पर लिया गया I (Ω) का समाकल एक विमाहीन ऐसी राशि है, जो केवल c_t/c_l पर निर्भर है। $c_t/c_l = \frac{1}{2}$ के लिए संख्यात्मक गणना करने पर निम्न मिलता है—

$$I_R = \int_0^{c_t x} In\Omega = 0·31$$
$$I_0 = \int_{ctx}^{c_l x} Id\Omega = 0·20 \tag{3·27}$$
$$I_\pm = \int_{clx}^{\infty} Id\Omega = 0·01$$

इसमें I_R, I_O और $I_\pm$ क्रमशः $m = R$, O, और $\pm$ मोडों के लिए प्रकीर्णन की समाकलित तीव्रता हैं। यह ध्यान देने योग्य है कि रैले मोड द्वारा प्राप्त तीव्रता पूर्ण तीव्रता का केवल 60% है।

अब हम प्रकीर्णन-दक्षता के पूरे व्यञ्जक पर विचार करेंगे। जब हम यह मानते हैं कि $|\epsilon| \gg 1$, तो हमें $a_o^2 \simeq (\epsilon/4\pi)^2$ मिलता है, और तब (3.3), (3.4), (3.5) और (3.19) से (3.13) निम्न रूप का हो जाता है—

$$\frac{1}{\Phi_0}\frac{d^2\Phi}{d\omega do}=\frac{k^3k_0T\cos^2\theta\cos\theta_0}{2\pi^2\rho c_t^2\varkappa}I(\omega-\omega_0). \qquad (3\cdot28)$$

प्राचलों के प्रतिरूपी मानों (typical values) के लिए–

$$k\simeq k_0=1\times10^5\ \text{cm}^{-1},\ T=300^\circ K$$

$$\rho=10 gr/\text{cm}^3,\ c_t=2\times10^5\ \text{cm/sec},$$

$$\theta=\pi/2,\ \theta_\circ=\pi/4,$$

और ऐसा होने पर तब—

$$\frac{1}{\Phi_0}\frac{d^2\Phi}{dwdo}=0{\cdot}53\times10^{-11}I(w-w_0) \qquad (3\cdot29)$$

इसमें हमने निम्न सम्बन्ध का प्रयोग किया है—

$$\varkappa=k_{0''}=k_0\sin\theta_0,\ \text{जब कि}\ \theta=\pi/_2 \qquad (3\cdot30)$$

अतः (3.27) से हमें स्पष्ट हो जाता है कि रैले-मोड से प्राप्त तीक्ष्ण रेखा की दक्षता 1.6×10^{-12} है, और $m=o$ मोड से प्राप्त प्रकीर्णन की समाकलित दक्षता 1.1×10^{-12} है, और इसमें स्पष्ट है कि दिखायी पड़ने के लिए ये काफ़ी तीव्र हैं।

§4. आयतनी फ़ोनाँनों के लिए सन्निकटन

अब तक हमने पृष्ठ-मोडों पर विचार करके प्रकाश प्रकीर्णन पर शुद्ध विचार किया। इसके विपरीत, बहुधा अयथार्थ सन्निकटन पर सन्तोष कर लिया जाता है। इस गणना के लिए (3.14) में *r.h.s.* को आयतनी धातुओं से विस्थापित कर दिया जाता है, अर्थात् उनसे जो समस्त अन्तराल (दिग्) (full space) में व्याप्त रहते हैं। इस प्रकार का सन्निकटन यथार्थफल देगा या नहीं, यह उन उत्तेजनों की प्रकृति पर निर्भर है, जो प्रकीर्णन को प्रभावित करते हैं। हम अब इस परिच्छेद में इस प्रकार के सन्निकटन पर विचार करेंगे, और पिछले परिच्छेदों में प्राप्त फलों से उसकी तुलना करेंगे। समस्त-अन्तराल में घनत्व के परिवर्तन के प्रति केवल अनुदैर्ध्य तरंगों का प्रभाव पड़ता है। अतः हम लिखेंगे—

$$\mathbf{u}(\mathbf{r},t)=\int\frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^{3/2}}\cdot\frac{\mathbf{p}/p}{\sqrt{(2\rho c_l p)}}\{a^\dagger_{\mathbf{p}}e^{i(c_l pt-\mathbf{p}\cdot\mathbf{r})}+\text{h. c.}\}, \qquad (4\cdot1)$$

इसमें

$$[a\mathbf{p},a^\dagger_{\mathbf{p}'}]=\delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}').$$

तब, (3·12) और (3·14) से हमें मिलेगा—

$$B(\Omega;\mathbf{x},\gamma_0+\gamma_s)=\frac{\alpha_0^2}{2S}\int_{-\infty}^{\infty}dq_z\frac{q_z^2/q^2}{c_lpq}\cdot\left|\frac{\gamma_0+\gamma_s}{\gamma_0+\gamma_s+iq_z}\right|^2\{f_B(c_lq)\delta(\Omega-c_lq)\}$$

$$+(f_B(c_lq)+1)\delta(\Omega+c_lq) \qquad (4\cdot3)$$

जिसमें

$$q=\sqrt{(\varkappa^2+k_z^2)},$$

और हमने कल्पना की थी कि $|\epsilon| \gg |1$

अब क्योंकि (4.3) का समाकल्य $k \ll q_z \ll |\gamma_0 + \gamma_s|$ के लिए qz^{-2} के समान गिरता है, अतः हम q_z के केवल ऐसे ही मानों को लेकर विचार करते हैं, एवं समाकल्य में द्वितीय गुणक में जो qz है, उसे हम नगण्य मान सकते हैं। इस प्रकार

$$B = \frac{\pi |\sigma_0|^2 T}{S \rho c_t^2 x} \cdot I(\Omega) \tag{4·5}$$

$$I(\Omega) = \frac{1}{\pi c_t x} \left(\frac{|\Omega|}{c_l x} \right)^{-3} \sqrt{\{(\Omega / c_l x)^2 - 1)\}}. \tag{4·6}$$

($|\Omega| > c_l x$ के लिए)

और

$$I(\Omega) = 0, \tag{4·7}$$

($|\Omega| < c_l x.$ के लिए)

§ 5. सारांश और विवेचना

धातुओं में फोनॉनों द्वारा जो प्रकाश-प्रकीर्णन है, उसकी गणना की गयी। पृष्ठ मोड का यथोचित यथार्थ ध्यान रक्खा गया। हमारी गणना से स्पष्ट हो जाता है कि पृष्ट पर जो रैले मोड स्थानीकृत है, उसका, और $m=o$ मोड का जो अंशतः स्थानीकृत है, मुख्य प्रभाव पड़ता है। रैले मोड प्रकीर्णन से जो तीक्ष्ण-शिखर बनता है उसकी तीव्रता उस समस्त समाकलित तीव्रता की, जब $c_t/c_l = 1/2$, 60% है। $\omega = \omega_0 + c_l X$ (जिसमें X स्थानान्तरित संवेग है) पर प्रकीर्णी तीव्रता लुप्त हो जाती है। यह इसलिए है कि हम (3·12) में धनुकोष्ठक में पहले पद को नगण्य मान लेते हैं। यदि (2·12) में $u_x\ (r,t)$ के रूप की परीक्षा करें, तो हमें मालूम होगा कि $\omega = \omega_0 \pm c_l x$ पर उस पद का प्रभाव विलुप्त नहीं होता। तथापि इस प्रकार का संशोधन केवल उस बिन्दु के निकट के संकीर्ण क्षेत्र में महत्व का है, और चित्र 1 में प्रदर्शित रेखा की आकृति अधिकांश ठीक ही रहेगी। अगर हम यह न मानें कि $|\epsilon| >> 1$, तो प्रकीर्णी-तीव्रता के लिए जो हमें व्यंजक मिलेगा, वह अधिक जटिल ही होता जावेगा। अनुप्रस्थ परिच्छेद का परिमाण ϵ पर निर्भर नहीं है, अतः ऐसी धातुओं पर प्रयोग करना अधिक अच्छा है जिनके लिए $|\epsilon|$ बड़ा है। इस दृष्टि में ऐल्यूमीनियम और रजत बहुत अच्छे हैं जिनके लिए $|\epsilon|$ का मान $\omega = 1eV$ पर 10^2 है। [6]

कृतज्ञता-ज्ञापन

प्रोफेसर एच. इज़ावा ने अपने लेख की अग्रिम प्रति भेजी, इसके लिए इस निबन्ध का लेखक उनके प्रति आभारी है। प्रो० टी. मोरिया ने विवेचना सम्बन्धी विशेष परामर्श दिए, उनके प्रति भी कृतज्ञता। सैकोकाइ फाउण्डेशन ने जो आर्थिक सहायता इस शोध कार्य के निमित्त दी, उसके प्रति भी आभार-प्रदर्शन।

चित्र के नीचे की पंक्तियां

चित्र 1 प्रकीर्णित प्रकाश की स्पेक्ट्रमीय रेखा-आकृति, जिसमें $I\ (\Omega)$ का सम्बन्ध प्रकीर्णक आवृत्ति के साथ (3·13) और (3·19) द्वारा चित्रित किया गया है। $(\Omega) \cdot / c_l X = 2 \cdot 0$ पर मापक्रम में जो परिवर्तन हुआ है, वह उल्लेखनीय है। $I\ (\Omega)\ c_t X$ और $(\Omega)\ / c_t X$ की अपेक्षा से खींचा गया चित्र केवल c_t / c_l पर निर्भर है, और यहाँ दिया गया चित्र $c_t / c_l = 1/2$ के लिए है, बिन्दुदार रेखा सन्निकटन के उस फल को व्यक्त करती है जिसमें पृष्ठ मोडों पर विचार नहीं किया गया है।

चित्र 1 में इस प्रकार लिए सन्निकटन के लिए जो प्रकीर्णी अनुप्रस्थ परिच्छेद (Scattering cross section) है वह बिन्दुदार रेखा से दिखाया गया है। स्पष्ट है कि यह शुद्ध-गणना से प्राप्त की अपेक्षा सर्वथा भिन्न है।

Raman Memorial Volume
Vijnana Parishad Anusandhan Patrika
Vol. 14. *No.* 3-4 *July-Oct.* 1971, *Pages* 157-179

THEORY OF LIGHT SCATTERING BY SURFACE PHONONS IN METALS

By
ARISATO KAWABATA
Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo,
Roppongi, Minato-ku, Tokyo, Japan

(*Received* May 25, 1971)

ABSTRACT

The scattering efficiency of light by acoustic phonons in metals was calculated correctly taking account of the surface modes. It is shown that the contribution of Rayleigh mode, the representative surface wave, amount to 60% of the total intensity for realistic values of parameters. The integrated efficiency is of order 10^{-12} at room temperatures.

1. Introduction

In recent years a remarkable progress has been made in the experimental and theoretical aspects of light scattering. On the other hand, there is a growing interest in surface physics of solids, and light scattering will provide a powerful tool for the study of surface phenomena in metals because using it we get the information on elementary excitation near the surface.

The purpose of the present paper is to study the light scattering by acoustic phonons in metals, correctly taking account of the surface modes. A quantum theory of the surface wave "surfon" was recently developed by H. Ezawa [1]. He constructed an orthogonal complete set of the eigen modes of elastic waves in a half space and gave the expansion of phonon field in terms of that set. The review of his work will be given in section 2, and in section 3, the scattering efficiency will be calculated with the use of his results. As for the scattering mechanism we consider only the change in dielectric constant due to the change in the electronic density induced by the phonons. In sction 4 we calculate the scattering efficiency replacing the surfons by phonons in full space for the sake of comparison with the correct result. We will see that the correct result well reflects the exsistence of surface modes.

In this paper we use the system of units in which Planck constant h and Boltzmann constant k_B is unity.

2. Quantum Theory of Surface Wave "Surfon"

We assume that the metal can be regarded as an isotropic elastic continuum and consider the case when it occupies the half space $z \leqq 0$ with a stress-free surface $z=0$. Then, as in a full space, we can expand the displacemet $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ at a point $\mathbf{r}$ and a time t in terms of the eigen modes

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathcal{J}} \sqrt{\frac{1}{2\rho w_{\mathcal{J}}}} \left[a_{\mathcal{J}} u^{(\mathcal{J})}(\mathbf{r}) e^{-iw_{\mathcal{J}}t} + a^{\dagger}_{\mathcal{J}} \mathbf{u}^{(\mathcal{J})}(\mathbf{r})^* e^{iw_{\mathcal{J}}t}\right], \tag{2·1}$$

where ρ is the mass density of the metal, $\mathcal{J}$ is the set of quantum numbers and $a_{\mathcal{J}}$, $w_{\mathcal{J}}$ are the anihilation operator and the eigen frequency of mode $\mathcal{J}$. $\mathcal{J}$ is composed of three quantum numbers

$$\mathcal{J} = (\chi, c, m)$$

where χ is the wave vector in $x-y$ plane, c is defined in such a way that

$$w_{\mathcal{J}} = c\chi$$

and m is used to label the five modes which will be shown below;

i) *Reyleigh mode* $(m=R)$

Rayleigh mode is a representative surface mode, the amplitude of which decreases rapidly with distance $|z|$ from the surface, and c takes only one value c_R, and

$$w_{\mathcal{J}} = c_R \chi.$$

c_R is given as the solution of the equation

$$4\sqrt{\{1-(c_R/c_l)^2\}}\sqrt{\{1-(c_R/c_t)^2\}} = \{2-(c_R/c_t)^2\}^2, \tag{2·2}$$

where c_t and c_l are the transverse and the longitudinal sound velocity in bulk metals. This equation is known to have a single positive root slightly smaller than c_t [2], [3].

A numerical calculation shows that

$$0{\cdot}874 < c_R/c_t < 0{\cdot}955 \tag{2·3}$$

for all the possible values of c_t/c_l, i.e.,

$$1/\sqrt{2} > c_t/c_l > 0. \tag{2·4}$$

We can assume that $\chi = (\chi, 0)$ without loss of generality and then $\mathbf{u}^{(\mathcal{J})}(\mathbf{r})$ in (2·1) is given by

$$\mathbf{u}^{(\mathcal{J})}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi} e^{i\chi\cdot\mathbf{r}} \mathbf{u}^{(R)}(z), \tag{2·5}$$

$$\begin{cases} u_x^{(R)}(z)=i\sqrt{\dfrac{\chi}{K}}\left\{e^{\chi\gamma z}-\dfrac{2\gamma\eta}{1+\eta^2}e^{\chi\eta z}\right\}, \\ u_y^{(R)}(z)=0, \\ u_z^{(R)}(z)=\sqrt{\dfrac{\chi}{K}}\left\{\gamma e^{\chi\gamma z}-\dfrac{2\gamma}{1+\eta^2}e^{\chi\eta z}\right\}, \end{cases} \tag{2·6}$$

where

$$\gamma=\sqrt{\{1-(c_R/c_l)^2\}},$$
$$\eta=\sqrt{\{1-(c_R/c_t)^2\}}, \tag{2·7}$$

and

$$K=(\gamma-\eta)(\gamma-\eta+2\gamma\eta^2)/(2\gamma\eta^2). \tag{2·8}$$

ii) Mode with total reflection $(m=0)$

This mode is the mixture of the longitudinal and the transverse wave, and the former part is localized at the surface as in Rayleigh mode. The quantum number c takes the continuous values

$$c_t<c<c_l, \tag{2·9}$$

and it follows that

$$c_t\chi<w_J<c_l\chi, \tag{2·10}$$

or $J=((x, 0), c, 0)$, $\mathbf{u}^{(J)}(\mathbf{r})$ in (2·1) is given by

$$\mathbf{u}^{(J)}(\mathbf{r})=\frac{1}{2\pi}e^{i\chi\cdot r}\mathbf{u}^{(0)}(z) \tag{2·11}$$

$$\begin{cases} u_x^{(0)}(z)=i\sqrt{\dfrac{\chi}{2\pi c\beta}}\{Ce^{\chi\gamma z}+\beta(e^{i\chi\beta z}+Ae^{-i\chi\beta z})\} \\ u_y^{(0)}(z)=0, \\ u_z^{(0)}(z)=\sqrt{\dfrac{\chi}{2\pi c\beta}}\{\gamma Ce^{\chi\gamma z}-i(e^{i\chi\beta z}-Ae^{-i\chi\beta z})\} \end{cases} \tag{2·12}$$

where

$$\gamma=\sqrt{\{1-(c/c_l)^2\}}$$
$$\beta=\sqrt{\{(c/c_t)^2-1\}} \tag{2·13}$$
$$A=\frac{(\beta^2-1)^2-4i\gamma\beta}{(\beta^2-1)^2+4i\gamma\beta}$$
$$C=\frac{4\beta(\beta^2-1)}{(\beta^2-1)^2+4i\gamma\beta} \tag{2·14}$$

iii) Mixed P–SV modes ($m=\pm$)

P mode (pressure wave=longitudinal wave) and *SV* modes (shear wave with vertical polarization) will interact via the surface in a half space, and then a proper linear combination of those modes will produce two independent eigen modes i.e. $m=\pm$. In this case c takes the values

$$c_l<c<\infty, \tag{2·15}$$

and hence

$$c_l\chi<w_J<\infty. \tag{2·16}$$

For $J=((\chi, 0), c, \pm)$, we have

$$\mathbf{u}^{(J)}(\mathbf{r})=\frac{1}{2\pi}e^{i\chi\cdot\mathbf{r}}\mu^{(\pm)}(z) \tag{2·17}$$

$$u_x^{(\pm)}(z)=\sqrt{\frac{\chi}{4\pi c}}\left\{\mp\frac{1}{\sqrt{\alpha}}(e^{i\chi\alpha z}-\zeta_\pm e^{-i\chi\alpha z})+i\sqrt{\beta}(e^{i\chi\beta z}+\zeta_\pm e^{-i\chi\beta z})\right\}$$

$$u_y^{(\pm)}(z)=0 \tag{2·18}$$

$$u_z^{(\pm)}(z)=-\sqrt{\frac{\chi}{4\pi c}}\left\{\pm\sqrt{\alpha}(e^{i\chi\alpha z}+\zeta_\pm e^{-i\chi\alpha z})+\frac{i}{\sqrt{\beta}}(e^{i\chi\beta z}-\zeta_\pm e^{-i\chi\beta z})\right\}$$

where

$$\alpha=\sqrt{\{(c/c_l)^2-1\}}$$

$$\beta=\sqrt{\{(c/c_t)^2-1\}}, \tag{2·19}$$

and

$$\zeta_\pm=\frac{(\beta^2-1)^2-4\alpha\beta\pm4i\sqrt{\alpha\beta}(\beta^2-1)}{(\beta^2-1)^2+4\alpha\beta} \tag{2·20}$$

iv) SH mode ($m=H$)

This mode is a purely transverse mode with the polarization parallel to the surface, and the change in the density is not involved in it. Therefore this mode does not contribute to the scattering, and we only mention that c takes the values

$$c_t<c<\infty.$$

It was shown by Ezawa that the abovementioned five modes construct an orthogonal and complete set. The definition of the summation over J in (2·1) depends on the normalization of a_J. Here we take

$$[a_J,a_{J'}^\dagger]=\delta_{mm'}\delta(x-x')\delta(c-c'), \tag{2·21}$$

where

$$\mathcal{J}=(x,\, c,\, m),\, \mathcal{J}'=(x',\, c',\, m') \tag{2·22}$$

and $\delta(c-c')$ is to be replaced by unity when $m=m'=R$, and then it was shown by Ezawa that the definition of the summation must be, if we write the summand as $F(\mathcal{J})$,

$$\sum_{\mathcal{J}} F(\chi,\, c,\, m)=\int d\chi\{\sum_{m\neq R}\int_{Im} dcF(\chi,\, c,\, m)+F(\chi,\, c_R,\, R)\}, \tag{2·23}$$

where I_m indicates the integration is to be done over the possible values of c shown in ii)—iv) for each m's.

3. Scattering Efficiency

The theoretical investigation of the Raman effect was given by Mills, Maradudin and Burstein[4]. The scattering efficiency per unit solid angle and per unit frequency interval is given by[5]

$$\frac{1}{\Phi_0}\frac{d^2\Phi_s}{d\omega do}=\frac{2Sk_0k^3\cos^2\theta}{\pi\cos\theta_0}\int_{-\infty}^{\infty}dt\,\exp\,[it(\omega-\omega_0)]$$

$$(\{\mathbf{e}\,.\,D(\mathbf{k}_{\prime\prime},\,\omega)\,.\,\alpha(\mathbf{k}\,-\mathbf{k}_{0\prime\prime},\,\gamma_s+\gamma_0;\,0)\,.\,\Gamma\,.\,\mathbf{e}_0\}^*$$

$$\{\mathbf{e}\,.\,D(\mathbf{k}_{\prime\prime},\,\omega)\alpha(\mathbf{k}_{\prime\prime}-\mathbf{k}_{0\prime\prime},\,\gamma_s+\gamma_0;\,t)\,.\,\Gamma\,.\,\mathbf{e}_0\}), \tag{3·1}$$

where S is the area of the surface of the metal, $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}_0$ are the wave vectors of the scattered and the incident lights respectively, $\mathbf{k}_{\prime\prime}$, $\mathbf{k}_{0\prime\prime}$ are their $x-y$ components, and w, w_0 and $\mathbf{e}$, $\mathbf{e}_0$ are their frequencies and polarization vectors. θ is the angle between the z axis and $\mathbf{k}$, and θ_0 is that for the incident light. The transfer function (tensor) Γ givest he ratio of the amplitude of the incident light inside the metal to that outside it, and is given by

$$\Gamma_{\alpha\alpha'}=\delta_{\alpha\alpha'}\Gamma_\alpha$$

$$\Gamma_\alpha=(2/\sqrt{\epsilon})\cos\theta_0,\ \alpha=x,\, y$$

$$\Gamma_z=2/\epsilon \tag{3·3}$$

where ϵ is the dielectric constant of the metal at the frequency of the incident light, and we assumed that $|\epsilon|>>1$ (hereafter, for simplicity we consider only that case). The Green's function $D(\mathbf{k}_{\prime\prime},\,\omega)$ is given, in diadic form, by

$$D(\mathbf{k}_{\prime\prime},\,\omega)=(\omega/c\gamma_s)[-(1-\mathbf{zz})+\mathbf{k}_{\prime\prime}\mathbf{z}/k_z] \tag{3·4}$$

where $\mathbf{z}$ is a unit vector parallel to the z axis, and

$$\gamma_s=[-\epsilon k^2+k_{\prime\prime}^2]^{1/2},\ {}_{Re}\gamma_s>0. \tag{3·5}$$

γ_0 in (3·1) is defined in the same way;

$$\gamma_0 = [-\epsilon k^2{}_0 + k^2{}_{0''}],\ _{Re}\gamma_0 > 0 \tag{3·6}$$

The angular bracket in (3·1) means the thermal average, and $\alpha(\mathbf{k}_{''} - \mathbf{k}_{0''},\ \gamma_0 + \gamma_s;\ t)$ is defined by

$$\alpha(\chi,\ \gamma;\ t) = \frac{1}{S}\int d\mathbf{r}\ e^{-i\chi\cdot\mathbf{r}+\gamma z}\alpha(\mathbf{r},\ t), \tag{3·7}$$

where $\alpha(\mathbf{r},\ t)$ is the space and time dependent part of the polarizability of the metal. As was mentioned in section 1, we consider that part of $\alpha(\mathbf{r},\ t)$ due to the fluctuation of electronic number density $\delta n(\mathbf{r},\ t)$. Moreover we assume that the polarizability is proportional to the electronic density and hence that

$$\alpha(\mathbf{r},\ t) = \alpha_0 \delta n(\mathbf{r},\ t)/n_0, \tag{3·8}$$

where α_0 and n_0 are the average value of polarizability and the electron density. Since we consider that part of $\delta n(\mathbf{r},\ t)$ due to the long wave length acoustic phonons, the electronic density will be proportional to the ionic density because of the charge neutrality. Therefore, in (3·8) δn and n_0 can be regarded as those of ions, and δn is related to $\mathbf{u}(\mathbf{r},\ t)$ in (2·1) by

$$\delta n(\mathbf{r},\ t) = n_0 \int d\mathbf{r}'\, \theta(-z')\delta(\mathbf{u}(\mathbf{r}',\ t) + \mathbf{r}' - \mathbf{r}) - n_0\theta(-z), \tag{3·9}$$

where θ is the step function

$$\theta(-z) = 1 \ \text{for}\ z < 0, \qquad \theta(-z) = 0 \ \text{for}\ z > 0. \tag{3·10}$$

Then from (3·7) and (3·8) we have

$$\alpha(\chi,\ \gamma;\ t) = \frac{\alpha_0}{S}\int d\mathbf{r}\theta(-z)[\exp\{-i\chi\,.\,(\mathbf{r}+\mathbf{u}(\mathbf{r},\ t)) + \gamma(z+u_z(\mathbf{r},\ t))\} - \exp\{-i\chi\,.\,\mathbf{r}+\gamma z\}], \tag{3·11}$$

and expanding the integrand in $u(r,\ t)$ we get

$$\alpha)\chi,\ \gamma;\ t) = \frac{\alpha_0}{S}\int d\mathbf{r}\theta(-z)e^{-i\chi\cdot\mathbf{r}+\gamma z}\{-i\chi\,.\,\mathbf{u}(\mathbf{r},\ t) + \gamma u_z(\mathbf{r},\ t)\}. \tag{3·12}$$

Generally α_0 is a tensor, but here we assume that the system is isotropic and α_0 is a scalar. Then (3·1) beomes

$$\frac{1}{\Phi_0}\frac{d^2\Phi}{d\omega do} = \frac{2Sk_l k^3 \cos^2\theta}{\pi\cos\theta_0}|\,\mathbf{e}\,.\,D\,.\,\Gamma\,.\,\mathbf{e}_0\,|^2 B(\omega-\omega_0;\ \mathbf{k}_{''}-\mathbf{k}_{0''},\ \gamma_0+\gamma_s), \tag{3·13}$$

where

$$B(\Omega;\ \chi,\ \gamma_0+\gamma_s)=\int_{-\infty}^{\infty}dte^{it\Omega}\,(a^*(\chi,\ \gamma_0+\gamma_s;\ 0)\,a(\chi,\ \gamma_0+\gamma_s;\ t),$$

$$\chi=\mathbf{k}_{\prime\prime}-\mathbf{k}_{0\prime\prime},\ \Omega=w-w_0,. \qquad (3\cdot14)$$

As we consider the case $|\epsilon|\gg1$, it follows from (3·5) and (3·6) that

$$|\gamma_s+\gamma_0|\gg\chi$$

and hence in (3·12) we can neglect the first term in the curly bracket*.

Therefore from (2·1), (3·12) and (3·14) we obtain

$$B(\Omega;\ \chi,\ \gamma_0+\gamma_s)=\frac{\pi a_0^2}{S\rho}\sum_{m,c}\frac{1}{c\chi}\left[f_B(c)\chi\delta(\Omega-c\chi)+(f_B(c\chi)+1)\delta(\Omega+c\chi)\right]$$

$$|\gamma_0+\gamma_s|^2\,|u_z^{(\chi,\ m,\ c)}(\gamma_0+\gamma_s)|^2, \qquad (3\cdot15)$$

where f_B is the Bose distribution function, and

$$u_z^{(J)}(\gamma_0+\gamma_s)=\int_{-\infty}^{0}dz\,e^{z(\gamma_0+\gamma_s)}u_z^{(m)}(z), \qquad (3\cdot16)$$

$u_z^{(m)}(z)$ being given by (2·6), (2·12) and (2·18). In the above the summation over m and c is to be read as in the curly bracket in (2·23), and in deriving that we used the relation

$$(a_J^\dagger a_{J'})=f_B(c\chi)\delta(\chi-\chi')\delta_{mm'}\delta(c-c') \qquad (3\cdot17)$$

$$(\delta(c-c')=1\quad\text{for } m=m'=R)$$

and

$$\delta(\chi-\chi')=\frac{S}{(2\pi)^2}\quad\text{for } \chi=\chi'. \qquad (3\cdot18)$$

As will be shown later, the representative value of $c\ \chi$ is of order 0·1°K, and we consider the case when the temperature T is much larger than $c\chi$. For convenience we write (3·15) in the form

$$B=\frac{\pi|a_0|^2T}{S\rho c_t^2\chi}I(\Omega), \qquad (3\cdot19)$$

$$I(\Omega)=\frac{1}{\chi}\sum_{m,c}\left(\frac{c_t}{c}\right)^2[\delta(\Omega-c\chi)+\delta(\Omega+c\chi)]\times|\gamma_0+\gamma_s|^2|u_z(\chi,m,c)(\gamma_0+\gamma_s)|^2, \qquad (3\cdot20)$$

---

*The first term can not be neglected when $u_x\gg u_z$. This point will be discussed in section 5.

and I can be calculated easily from (2·6), (2·12) and (2·18). It is easy to see that in the regions $|\Omega|<c_t\chi$, $c_t\chi<|\Omega|<c_l\chi$, $c_l\chi<|\Omega|$, only the modes $m=R$, $m=0$, $m=\pm$ contribute to I, respectively, and we have

(i) $|\Omega|<c_t\chi$

$$I=\left(\frac{c_t}{c_R}\right)^2\frac{\gamma^2}{K}\left(\frac{1-\eta^2}{1+\eta^2}\right)^2\{\delta(\Omega+c_R\chi)+\delta(\Omega-c_R\chi)\}, \tag{3·21}$$

γ, η, K being given by (2·7) and (2·8)

(ii) $c_t\chi<|\Omega|c_l\chi$

$$I=\frac{8}{\pi c_t\chi}\frac{\gamma^2\beta|\Omega|/c_t\chi}{(\beta^2-1)^4+16\gamma^2\beta^2}, \tag{3·22}$$

$$\gamma=\sqrt{\{1-(\Omega/c_l\chi)^2\}},$$

$$\beta=\sqrt{\{(\Omega/c_t\chi)^2-1\}}, \tag{3·23}$$

(iii) $c_l\chi<|\Omega|$

$$I=\frac{1}{\pi c_t\chi}\frac{2\alpha}{(|\Omega|/c_t\chi)\{(\beta^2-1)^2+4\alpha\beta\}}, \tag{3·24}$$

$$\alpha=\sqrt{\{(\Omega/c_l\chi)^2-1\}},$$

$$\beta=\sqrt{\{(\Omega/ct\chi)^2-1\}}, \tag{3·25}$$

In the above we used that $|\gamma_s+\gamma_0|\gg\chi$ and that α, β, γ, $\eta\lesssim 1$.(α will become large if $|\Omega|\gg c_l\chi$, but we do not consider the case as I becomes rapidly small as $|\Omega|$ increases). The dependence of $I(\Omega)$ on Ω is shown in Fig. 1, where we have put $c_t/c_l=1/2$. For this value we obtain, solving (2·2) numerically,

$$c_R=0{\cdot}933c_t. \tag{3·26}$$

The sharp line at $w=w_0\pm c_R x$ is that due to the scattering by Rayleigh mode, and the scattering by $m=0$ mode gives a continuous spectrum in the region $c_t\chi<|w-w_0|<c_l\chi$. Note that in the region $c_l\chi<|w-w_0|$, i.e. scattering by $m=\pm$ mode, the efficiency is much smaller than that by other two modes.

As for the integrated intensity, we consider only the anti-Stokes lines, for the intensity is the same for Stokes lines. The integral of $I(\Omega)$ over Ω gives a dimensionless quantity dependent only on c_t/c_l, and for $c_t/c_l=1/2$ numerical calculation gives

$$I_R=\int_0^{c_t x} Id\Omega=0{\cdot}31$$

$$I_0=\int_{c_t x}^{c_l x} Id\Omega=0\cdot 20 \tag{3·27}$$

$$I_{\pm}=\int_{c_l x}^{\infty} Id\Omega=0\cdot 01$$

where I_R, I_0 and $I_{\pm}$ are the integrated intensity of the scattering by the modes $m=R$, 0 and $\pm$, respectively. It is to be noted that the intensity by Rayleigh mode amount to 60% of the total intensity.

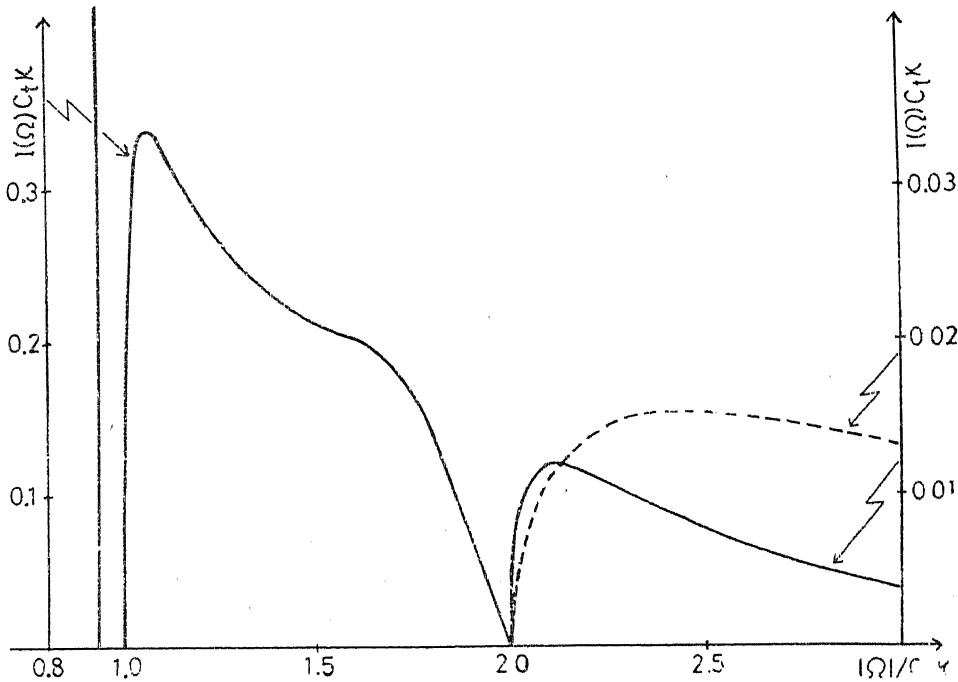



Fig. 1 The spectral line shape of scattered light, where $I(\Omega)$ is related with the scattering efficiency by (3·13) and (3·19). Notice the change in scale at $|\Omega|/c_t\chi=2\cdot 0$. The figure of $I(\Omega)c_t\chi$ v. s. $\Omega/c_t\chi$ depends only on c_t/c_l, and the present one is written for $c_t/c_l=1/2$. The dotted line shows the result of the approximation in which the surface modes are not considered.

Next we go over to the full expression of the scattering efficiency. As we assume $|\epsilon|\gg 1$, we get $\alpha_0^2 \simeq (\epsilon/4\pi)^2$ and then from (3·3), (3 4), (3·5) and (3·19), (3·13) becomes

$$\frac{1}{\Phi_0}\frac{d^2\Phi}{d\omega do}=\frac{k^3 k_0 T \cos^2\theta \cos\theta_0}{2\pi^2\rho c_t^2 \chi} I(\omega-\omega_0). \tag{3·28}$$

For typical values of parmaeters,

$$k \simeq k_0 = 1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1},\ T = 300°K$$

$$\rho = 10 gr/\text{cm}^3,\ c_t = 2 \times 10^5 \text{ cm/sec},$$

$$\theta = \pi/2,\ \theta^0 = \pi/4,$$

we have

$$\frac{1}{\Phi_0}\frac{d^2\Phi}{dw do} = 0{\cdot}53 \times 10^{-11} I(w - w_0) \tag{3·29}$$

where we used the relation

$$\chi = k_{0\parallel} = k_0 \sin \theta_0, \tag{3·30}$$

for $\theta = \pi/2.$

Thus from (3·27) we find that the efficiency of the sharp line due to Rayleigh mode and the integrated efficiency of the scattering by $m=0$ mode amount to $1{\cdot}6 \times 10^{-12}$ and $1{\cdot}1 \times 10^{-12}$, respectively, and it indicates that those are strong enough to be observed.

4. Approximation by Bulk Phonons

So far we have treated the problem correctly taking account of the surface modes. On the other hand, the crudest approximation is, as is often done, to replace the r. h. s. of (3·14) with that of bulk metals, i.e. those occupying full space. It will depend on the nature of the excitations which contributed to the scattering whether such an approximation gives correct results; and in this section we treat the problem in that approximation to compare the result with that obtained in the preceding sections. In full space, only the longitudinal wave contribute to the change in density. Therefore, we write

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^{3/2}} \cdot \frac{\mathbf{p}/p}{\sqrt{(2\rho c_l p)}} \{a^\dagger_{\mathbf{p}} e^{i(c_l pt - \mathbf{p}\cdot\mathbf{r})} + \text{h. c.}\}, \tag{4·1}$$

where

$$[a_{\mathbf{p}},\ a^\dagger_{\mathbf{p}'}] = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'). \tag{4·2}$$

Then from (3·12) and (3·14) we obtain

$$B(\Omega; \chi, \gamma_0 + \gamma_s) = \frac{a_0^2}{2S}\int_{-\infty}^{\infty} dq_z \frac{q_z^2/q^2}{c_l \rho q} \cdot \left|\frac{\gamma_0 + \gamma_s}{\gamma_0 + \gamma_s + iq_z}\right|^2 \{f_B(c_l q)\delta(\Omega - c_l q) + (f_B(c_l q) + 1)\delta(\Omega + c_l q)\} \tag{4·3}$$

where $q = \sqrt{(\chi^2 + k_z^2)},$

and we assume $|\epsilon|\gg 1$. Since the integrand of (4·3) falls like q_z^{-2} for $\chi\ll q_z\ll|\gamma_0+\gamma_s|$, we consider only such values of q_z and qz in the second factor in the integrand can be neglected. Thus we have

$$B=\frac{\pi|\alpha_0|^2T}{S\rho c_l^2\chi}\cdot I(\Omega) \qquad (4\cdot5)$$

$$I(\Omega)=\frac{1}{\pi c_l\chi}\left(\frac{|\Omega|}{c_l\chi}\right)^{-3}\sqrt{\{(\Omega/c_l\chi)^2-1)\}}. \qquad (4\cdot6)$$

for $|\Omega|>c_l\chi$

and

$$I(\Omega)=0, \qquad (4\cdot7)$$

for $|\Omega|<c_l\chi$.

The scattering cross section in the present approximation is shown in Fig. 1 with dotted line, and we see that it is quite different form that by correct treatment.

5. Summary and Discussions

The efficiency of the scattering of light by phonons in metals was calculated. The surface mode was correctly taken account of and it was shown that the main contribution comes from Rayleigh mode localized at the surface and from the mode of $m=0$, which is partly localized. The intensity of the sharp peak due to the scattering by Rayleigh mode amount to 60% of total integrated intensity when $c_t/c_l=1'2$. The scattering intensity vanishes at $\omega=\omega_0\pm c_l\chi$, $\mathbf{x}$ being the transfered momentum. It is because we neglected the first term in the curly bracket in (3·12), and examining the form of $u_x(\mathbf{r}, t)$ given by (2·12) we will find that the contribution of that term do not vanish at $w=w_0\pm c_l\chi$. However, that correction is important only in a narrow region near that point, and the line shape shown in Fig. 1 will be correct at large. The expression for the scattering efficiency would become much more complicated if we did not assume that $|\epsilon|\gg 1$. Therefore, as the magnitude of the cross section do not depend on ϵ, it is desirable to do experiment on metals with large $|\epsilon|$. For example alminium and silver are suitable from this point of view, for their $|\epsilon|$ amount to 10^2 at $\omega=1eV$[6].

ACKNOWLEDGEMENTS

The author is grateful to Prof. H. Ezawa for sending the preprint, and to Prof. T. Moriya for helpful discussions. He is also indebted to Sakkokai Foundation for financial support.

REFERENCES

1. Hiroshi Ezawa; preprint and to be published in *Ann. Phys.* (New York).
2. L. Knopoff; *Bull. Seism. Soc. Amer.* **42** (1952) 307.
3. W. M. Ewing, W. S. Jardentzky and F. Press; *Elastic Waves in Layered Media* (McGraw-Hill Book Company, Inc. 1957).
4. L. D. Mills, A. A. Maradudin and E. Burstein; *Phys. Rev.* Letters **21** (1968) 1178.
5. Michiko Inoue and Tôru Moriya; *J. Phys. Soc. Japan* **29** (1970) 117.
6. M. Parker Givens; *Solid State Physics* Vol. 6, ed. F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, 1958).